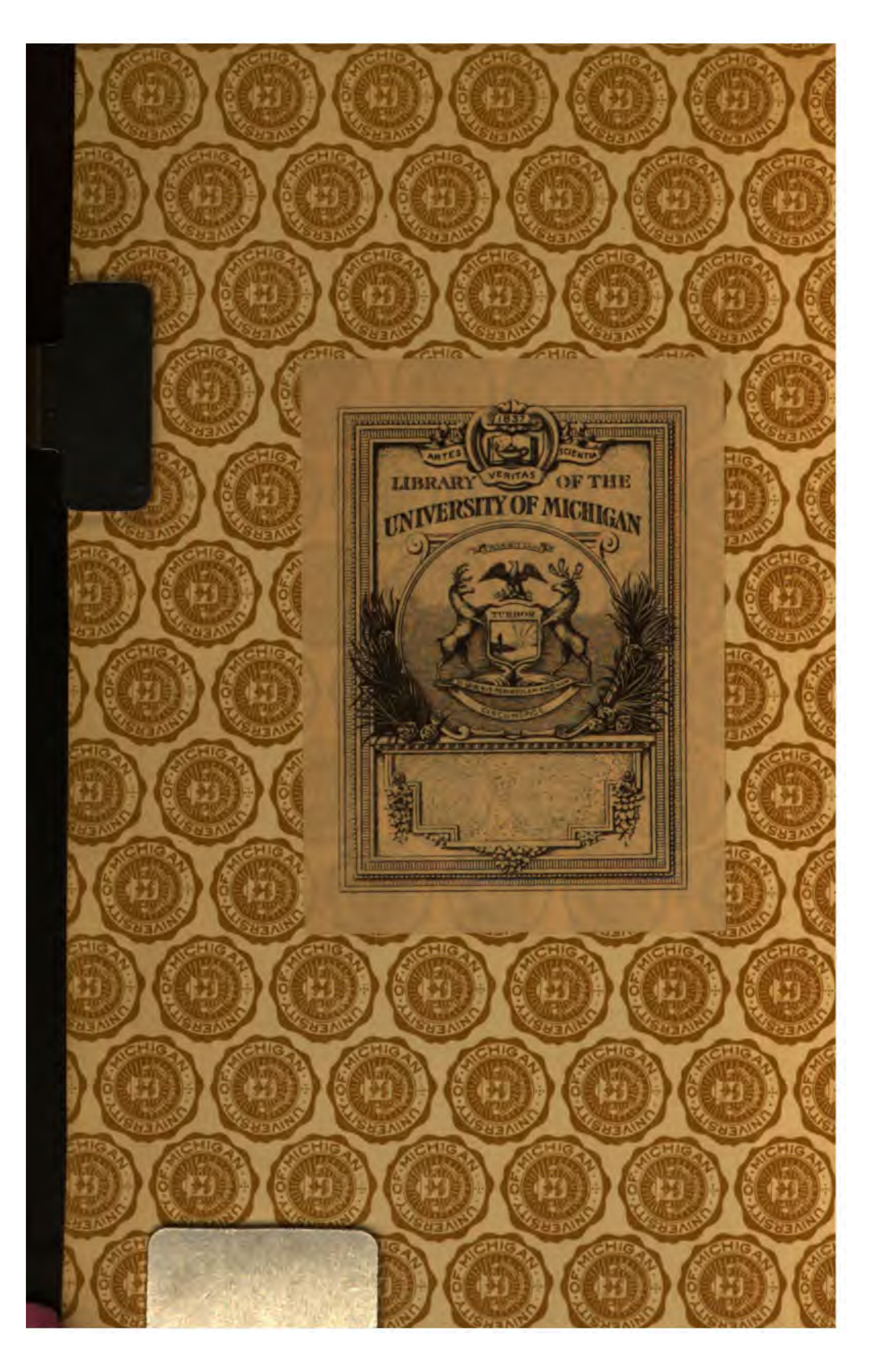
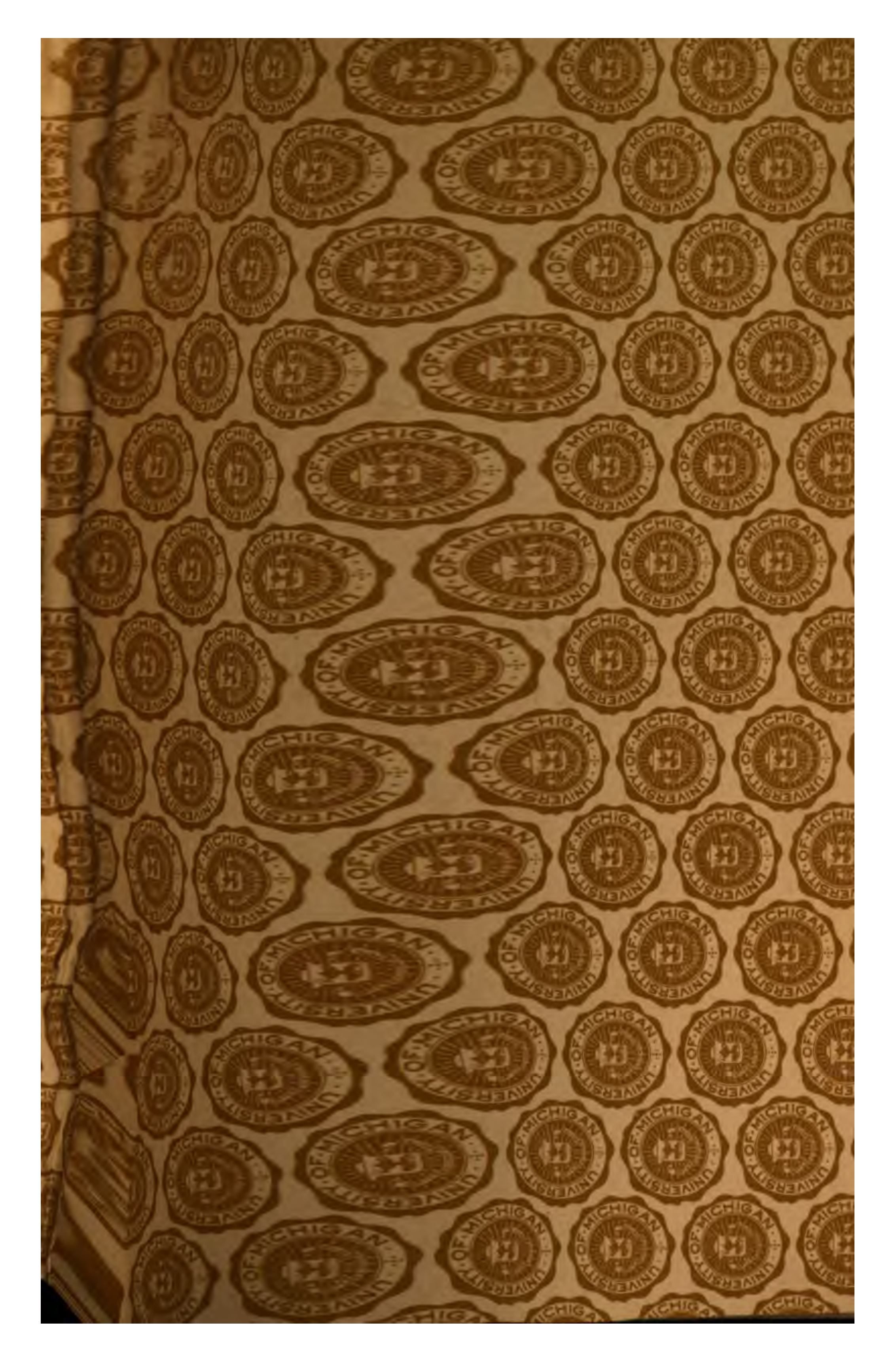
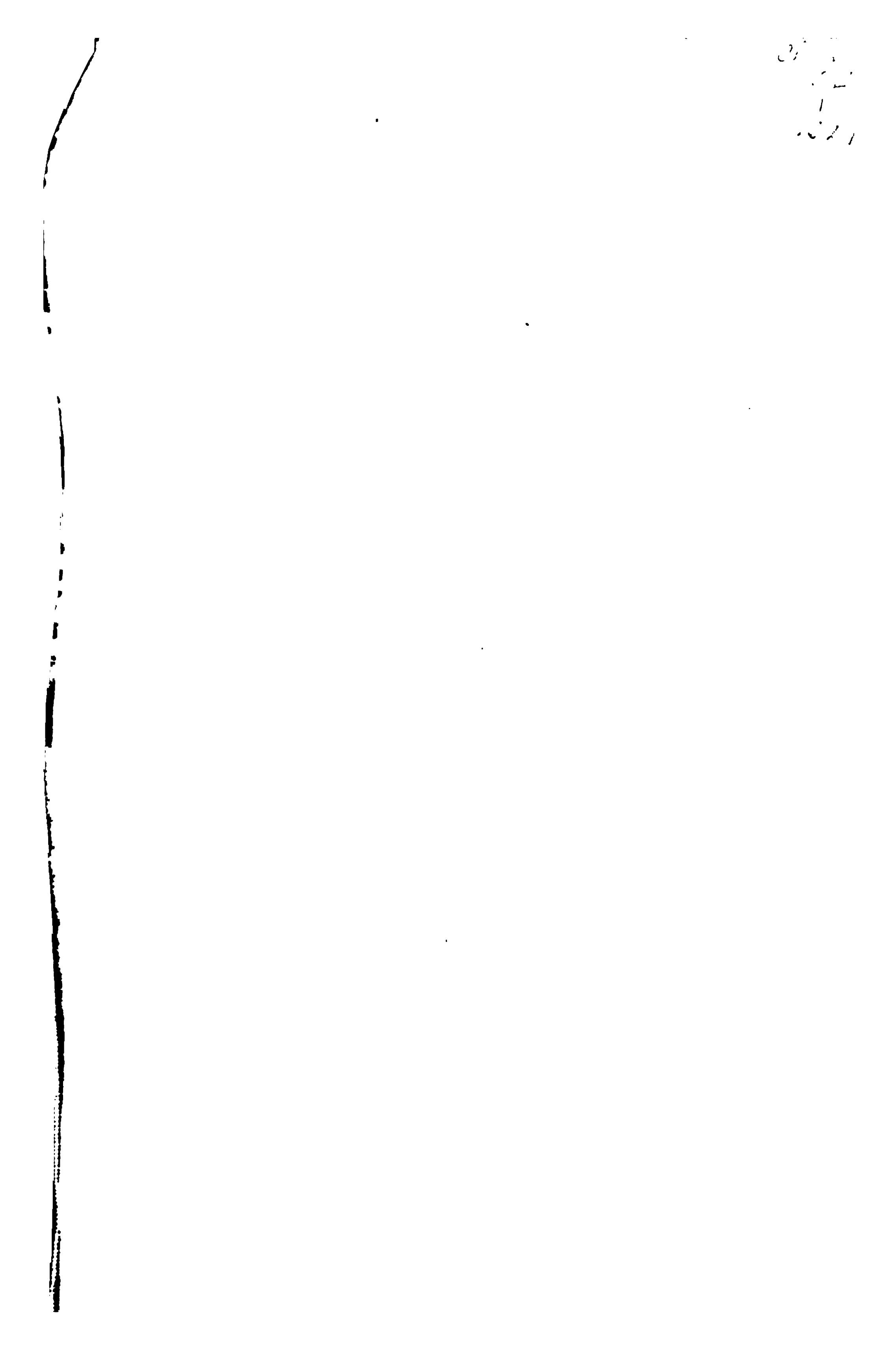

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR


UNIVERSITY OF MICHIGAN



Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Unter Mitwirkung von

H. Buff, E. Dieffenbach, C. Ettling, F. Knapp, H. Will, F. Zamminer

herausgegeben von

Justus Liebig und Hermann Kopp.

Für 1847 u. 1848.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1849.

Vorrede.

Die reine und die angewandte Chemie, die Physik, die Mineralogie und die chemische Geologie bilden ein Gebiet, dessen einzelne Theile so viel Gemeinschaftliches und Zusammenhängendes haben, dafs sich zwischen ihnen kaum bestimmte Grenzen ziehen lassen; jene Wissenschaften bilden ein Gebiet von durchweg in einandergreifendem Inhalt, aber von solchem Umfang und so vielfältiger Bearbeitung, dafs es dem Einzelnen sehr schwer wird, allen Fortschritten auf demselben durch das Studium der einzelnen Originalabhandlungen zu folgen. Ueber diese Fortschritte einen vollständigen Ueberblick zu geben, zu zeigen, inwiefern die einzelnen Untersuchungen Neues bringen und früher Bekanntes bestätigen oder berichtigen, dazu eignet sich vorzugsweise ein umfassend angelegter und gründlich durchgeführter Jahresbericht.

Die Herausgabe eines Jahresberichts über die ebengenannten Wissenschaften zu versuchen, wurde für die Unterzeichneten durch das freundschaftliche Zusammenwirken möglich, welches eine Anzahl Lehrer der Naturwissenschaften an der hiesigen Universität vereinigt. Herr Prof. Buff übernahm die Berichterstattung bezüglich der Molecularwirkungen, der Electricität und theilweise des Magnetismus; Herr Prof. Zamminer bezüglich des Diamagnetismus, der Bewegungslehre, der Akustik, der Optik,

und eines Theils der Wärmelehre; Herr Prof. Will bezüglich eines Theils der Chemie; Herr Prof. Knapp bezüglich der technischen Chemie; Herr Prof. Ettling bezüglich der Mineralogie; Herr Dr. Dieffenbach bezüglich der chemischen Geologie.

Der Jahresbericht soll über die Arbeiten innerhalb der verschiedenen Fächer möglichst vollständig Auskunft geben, so weit dies nur immer mit der Rücksicht verträglich ist, dafs ein allzu detaillirtes Eingehen in jede einzelne Untersuchung den Bericht zu voluminös und weniger zugänglich machen würde. Wenn er auch im Allgemeinen — so weit dies jedem einzelnen Berichterstatter nöthig scheint und dem gemeinsamen Plane gemäfs ist — vollständige Auszüge aus den Untersuchungen bringen soll, so kann er doch in vielen Fällen, wo es sich um die speciellere Kenntnifs eines Gegenstandes handelt, die Einsicht in die Originalabhandlungen nicht ersetzen; diese letztere Einsicht zu erleichtern, ist die Litteratur mit gröfserer Vollständigkeit, als gewöhnlich zu geschehen pflegt, angeführt worden, nämlich aufser den Originalabhandlungen auch noch die Uebersetzungen und vollständigeren Auszüge, welche bis zu dem Abdruck jedes Artikels bekannt waren.

Für einzelne Gegenstände, von denen es kaum anzugeben ist, wie weit sie einer unter den genannten Naturwissenschaften oder wie weit sie einer ganz andern Disciplin angehören, konnte nur Vollständigkeit in Einer bestimmten Richtung erzielt werden. Die Gegenstände der mathematischen Physik z. B. wurden in der Hauptsache nur ihrer physikalischen Grundlage und den physikalischen Resultaten nach behandelt. Für die physiologische Chemie andrerseits konnte zunächst nur danach gestrebt werden, einen vollständigen Bericht über das in den chemischen Zeitschriften Mitgetheilte zu geben.

Der Jahresbericht soll den Inhalt jeder einzelnen Arbeit möglichst treu wiedergeben, ohne dafs indefs das Streben nach objectiver Darstellung die Kritik des Bericht-

erstatters unbedingt ausschliefse. Wer mit dem gegenwärtigen Zustand der Chemie einigermafsen vertraut ist, kann nicht verkennen, dafs diese Wissenschaft in Beziehung auf gewisse Grundansichten, insbesondere über die Constitution der Salze und der organischen Verbindungen, sich in einer Uebergangsperiode befindet, welche noch nicht so weit durchlebt ist, dafs sich mit Sicherheit erkennen liefse, welche oder wieviel von den aufgestellten Ansichten sich eine dauerndere Anerkennung verschaffen werden. Es legt dies, in Beziehung auf die Chemie insbesondere, die Pflicht auf, über die Ausbildung der verschiedenen Ansichten zu berichten. Ueberhaupt aber soll der Jahresbericht für keins der darin abgehandelten Fächer die Ansichten einer bestimmten Schule durchweg vertreten; er soll keineswegs Alle Arbeiten, welche innerhalb eines bestimmten Fachs erscheinen, von dem Standpunkt einer bestimmten theoretischen Ansicht discutiren und die Uebereinstimmung oder den Widerspruch mit derselben zu erörtern und erklären suchen. — Die objective Darstellung läfst sich leider bei einzelnen Fächern nicht bis in's kleinste Detail ausführen, ohne dafs gröfsere Uebelstände daraus erwüchsen; es konnten z. B. die so abweichenden Ansichten der einzelnen Chemiker über Atomgewichte und Schreibart der Formeln unmöglich hier immer unverändert aufgenommen werden, wenn nicht vieler Raum durch die immer wiederkehrende Erklärung der Werthe der einzelnen Zeichen in Anspruch genommen oder grofse Verwirrung hinsichtlich der Bedeutung der Formeln entstehen sollte. Es mufste hier vorgezogen werden, Einer Schreibart der Formeln getreu zu bleiben, welche aus der beigegebenen Uebersicht der gebrauchten Atomgewichte verständlich ist. Wo die dafür angenommenen Zeichen mit verschiedenem Werth gebraucht sind — z. B. in dem Bericht über Mineralogie bei Vergleichung von Formeln für dasselbe Mineral, wo in den einen die Kieselerde als SiO_2, in den andern als SiO_3 betrachtet wird — ist dies

leicht ersichtlich und kann wohl nicht zu Mifsverständnissen Anlafs geben; ebensowenig, dafs in diesem Bericht die (dann immer eingeklammerten) Zeichen von Bestandtheilen, welche in veränderlichen Verhältnissen sich vertreten können, gewissermafsen in qualitativem und nicht im streng genommenen quantitativen Sinne gebraucht sind, so dafs z. B. (MgO, CaO, FeO), CO_2 eine Verbindung RO, CO_2 bedeutet, wo RO = Magnesia mit Kalk und Eisenoxydul ist.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil angegeben ist, auf die hunderttheilige Scala.

Der Umstand, dafs der vorliegende Bericht sich über zwei Jahre, 1847 und 1848, erstreckt, hat erklärlicher Weise für diesesmal den Umfang verdoppelt und die Vollendung und das Erscheinen desselben verspätet. Jeder Bericht über die Fortschritte während eines Jahres wird künftig während des Sommers des darauf folgenden Jahres vollständig vorliegen.

Giefsen, im November 1849.

Justus Liebig. *Hermann Kopp.*

Inhaltsverzeichnifs.

Physik und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	**bedeutet :**	**Annalen der Chemie und Pharmacie, herausgegeb. von Wöhler u. Liebig. — Heidelbg.**
Ann. ch. phys.	„	**Annales de chimie et de physique, par Gay-Lussac, Arago, Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault et Regnault. — Paris.**
Arch. Pharm.	„	**Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Wackenroder und Bley. — Hannover.**
Arch. ph. nat.	„	**Archives des sciences physiques et naturelles, par de la Rive, Marignac, Pictet, de Candolle, Gautier, Plantamour et Favre. — Genève.**
Berl. Acad. Ber.	„	**Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.**
Bull. soc. d'enc.	„	**Bulletin de la société d'encouragement pour l'industrie nationale. — Paris.**
Chem. Gaz.	„	**Chemical Gazette, conducted by Francis. — London.**
Chem. Soc. Mem.	„	**Memoirs and proceedings of the chemical society of London. — London.**
Chem. Soc. Qu. J.	„	**The Quarterly Journal of the chemical society of London, edited by Ronalds. — London.**
Compt. rend.	„	**Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.**
Dingl. pol. J.	„	**Polytechnisches Journal, herausgeg. von G. J. Dingler und E. M. Dingler. — Stuttgart.**
Jahrb. Miner.	„	**Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeb. von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.**
Jahrb. pr. Pharm.	„	**Jahrbuch für practische Pharmacie, redigirt 1847 v. Herberger u. Winckler, 1848 v. Hoffmann, Winckler u. Zeller. — Landau.**
Instit.	„	**L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.**
J. chim. méd.	„	**Journal de chimie médicale, par Béral, Chevallier, Dumas, Fée, Guibourt, Lassaigne, Orfila, Payen, Péligot, Pelletan, Pelouze, Richard et Robinet. — Paris.**
J. pharm.	„	**Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, J. P. Boudet, Bussy, Soubeiran, Henry, F. Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Frémy et Guibourt; suivi d'un compte rendu des travaux de chimie par Gerhardt. — Paris.**

J. pr. Chem.	bedeutet :	Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann u. Marchand. — Leipzig.
Petersb. Acad. Bull.	„	Bulletin de la classe physico-mathématique de l'académie de St. Petersbourg.
Pharm. Centr.	„	Pharmaceutisches Centralblatt, redigirt von Knop (im Anf. 1847 v. Buchheim). — Leipz.
Pharm. J. Trans.	„	Pharmaceutical Journal and Transactions, edited by Bell. — London.
Phil. Mag.	„	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazin and Journal of Science, conducted by Brewster, Taylor, Phillips and Kane. — London.
Pogg. Ann.	„	Annalen der Physik und Chemie, herausgeg. von Poggendorff. — Leipzig.
Pol. Centr.	„	Polytechnisches Centralblatt, herausgeg. von Hülsse und Stöckhardt. — Leipzig.
Repert. Pharm.	„	Repertorium für die Pharmacie, herausgegeb. von Buchner. — Nürnberg.
Sill. Am. J.	„	The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newhaven.
Verh. Gew. Bef. Pr.	„	Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, redigirt von Schubarth. — Berlin.
Wien. Acad. Ber.	„	Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Wien.

In dem vorliegenden Jahresbericht ist Atom- und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend angenommen, und folgende Zeichen und Gewichte liegen den Formeln zu Grund :

Aluminium	Al=13,7	Kobalt	Co=29,5	Schwefel	S=16
Antimon	Sb=129	Kohlenstoff	C=6	Selen	Se=39,5
Arsen	As=75	Kupfer	Cu=31,7	Silber	Ag=108,1
Baryum	Ba=68,5	Lanthan	La	Silicium	Si=21,3
Beryllium	Be=4,7	Lithium	Li=6,5	Stickstoff	N=14
Blei	Pb=103,7	Magnesium	Mg=12,2	Strontium	Sr=43,8
Boron	B=10,9	Mangan	Mn=27,6	Tantal	Ta=184
Brom	Br=80	Molybdän	Mo=46	Tellur	Te=64,2
Cadmium	Cd=56	Natrium	Na=23	Terbium	Tb
Calcium	Ca=20	Nickel	Ni=29,6	Thorium	Th=59,6
Cerium	Ce=47	Niobium	Nb	Titan	Ti=25
Chlor	Cl=35,5	Norium	No	Uran	U=60
Chrom	Cr=26,7	Osmium	Os=99,6	Vanadium	V=68,6
Didym	D	Palladium	Pd=53,3	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=28	Pelopium	Pe	Wismuth	Bi=213
Erbium	E	Phosphor	P=32	Wolfram	W=95
Fluor	Fl=18,9	Platin	Pt=98,7	Yttrium	Y
Gold	Au=197	Quecksilber	Hg=100	Zink	Zn=32,6
Jod	J=127,1	Rhodium	R=52,2	Zinn	Sn=59
Iridium	Ir=99	Ruthenium	Ru=52,2	Zirkonium	Zr=22,4
Kalium	K=39,2	Sauerstoff	O=8		

Physik und physikalische Chemie.

Molecularwirkungen.

Der äufsere Zustand der Körper ist bekanntlich von der Wechselwirkung zweier Kräfte abhängig : der *Molecularanziehung*, welche wesentlich eine Eigenschaft der wägbaren Materie zu sein scheint, und der *Molecularabstofsung*, die man als eine Aeufserung des die kleinsten Körpertheilchen umgebenden Wärmestoffs betrachtet. Die jedesmalige Mittlere oder Resultirende dieser beiden Kräfte ist dasjenige, was man bei festen und flüssigen Körpern die Kraft des Zusammenhangs oder die *Cohäsionskraft* nennt.

Man weifs längst, dafs der Zusammenhang flüssiger Körper bei steigender Temperatur sich vermindert. Die Art des Antheils, welchen die Wärme hieran hat, war jedoch so gut wie unbekannt. Es könnte ebensowohl eine Folge der gleichzeitig abnehmenden Dichtigkeit (denn die Molecularanziehung als Eigenschaft der Masse, mufs sich wie das Quadrat der Dichtigkeit verhalten) als der zunehmenden Wärmespannung sein. In der That haben La Place und Poisson bei ihren theoretischen Untersuchungen über die Capillarerscheinungen und die damit zusammenhängende Cohäsion des Flüssigen nur die abnehmende Abhängigkeit der Cohäsion der Flüssigkeiten und der Capillaritätshöhe von der Temperatur.

Abhängigkeit der Cohäsion der Flüssigkeiten und der Capillaritätshöhe von der Temperatur.

Dichtigkeit in Betracht gezogen und glaubten die vermehrte abstofsende Kraft als unbedeutend vernachlässigen zu dürfen.

Die neuesten experimentalen Studien haben nun übereinstimmend dargethan, dafs die Cohäsion von den Veränderungen, die mit der Entfernung der kleinsten Theilchen von einander eintreten, wenigstens innerhalb der Gränzen der bisherigen Beobachtungen nicht merklich abhängig ist, während ihre Abnahme mit der Zunahme der Temperatur so ziemlich gleichen Schritt hält.

Direkte Mafsbestimmungen über die durch Erwärmung bewirkten Veränderungen der Cohäsion einiger Flüssigkeiten sind von Buys-Ballot (1) mitgetheilt worden. Er bediente sich bei diesen Versuchen der Adhäsionsplatten von Glas oder Metall.

Eine ebene Platte, von dem einen Arme einer feinen Wage herabhängend und genau wagerecht eingestellt, wurde mit der Oberfläche der Flüssigkeit, welche sie benetzte in Berührung gesetzt. Das Gewicht, welches um sie wieder loszureifsen auf der andern Seite aufgelegt werden mufste, war dann das Mafs der Cohäsion für einen Querschnitt, entsprechend dem Flächeninhalte der Platte. Unreinlichkeiten, so wie auch Luftbläschen zwischen beiden in Berührung tretenden Flächen wurden aufs sorgfältigste vermieden, und überhaupt scheint jede bei dergleichen feinen Versuchen unumgängliche Vorsicht beachtet worden zu sein. Das wagerechte Einstellen der Platten gelang am sichersten bei viereckigen Platten, mit Hülfe von drei feinen Schrauben, mittelst deren man die drei Aufhängefäden verlängern oder verkürzen konnte.

Die zu einer Versuchsreihe bestimmte Flüssigkeit wurde zuerst erwärmt, und dann, während sie langsam erkaltete,

(1) Pogg. Ann. LXXI, 177. Auszug aus Dissertatio inauguralis de Synaphia et Prosaphia. Trajecti ad Rhenum. 1844. Eine Berichtigung seiner Rechnungen von R. Merian findet sich Pogg. Ann. LXXIII, 485, auch Arch. ph. nat. V, 355.

wurden viele Versuche rasch hintereinander und zwischen geringen Temperaturabstufungen angestellt.

Abhängigkeit der Cohäsion der Flüssigkeiten und der Capillaritätshöhe von der Temperatur.

Es zeigte sich bis gegen 90°, über welche Temperatur hinaus die Beobachtung unsicher wurde, eine sehr regelmäſsige Abnahme des Zusammenhangs bei steigender Temperatur, so daſs sie bei den verschiedenen untersuchten Flüssigkeiten durch eine Gleichung von der Form $p = \alpha - \beta t$ dargestellt werden konnte; worin p das in die Wagschaale gelegte Gewicht, t die Temperatur, α und β beständige Gröſsen vorstellen, die für jede Flüssigkeit besonders aufgesucht werden müssen.

In der folgenden Tabelle, worin die Hauptresultate zusammengestellt sind, findet man in der mit p überschriebenen Spalte das jedesmalige Gewicht in Grammen, das erfordert wird, um eine Platte von 1 QC. Fläche loszureiſsen, also die Cohäsion für ein Quadratcentimeter Querschnitt des Flüssigen. Dividirt man p durch das Gewicht von 1 CC. Flüssigkeit und multiplicirt mit 10, so erhält man, in Millimetern ausgedrückt, die Höhe der flüssigen Säule, welche durch die Adhäsionsplatte über den Wasserspiegel gehoben werden kann, bevor sie abreiſst.

Zugleich zeigt diese Tabelle das gewiſs bemerkenswerthe Resultat, daſs die Cohäsion des Wassers nicht nur durch die Wärme, sondern auch durch Aufnahme auflöslicher Stoffe vermindert wird.

	Dichtigkeit bei 0°	$p = \alpha - \beta t$
Wasser 10°—40° C.	1,000	0,5568—0,00108t
Wasser 17°—94° C.	1,000	0,5607—0,00110t
Glaubersalzlösung	1,065	0,5400—0,00136t
Glaubersalzlösung	1,160	0,5051—0,00073t
Kupfervitriollösung, rein	1,212	0,5460—0,00080t
Kupfervitriollösung, sauer	1,125	0,5095—0,00085t

Die von Buys-Ballot für das Wasser gegebenen Zahlen stimmen zwar, insbesondere bei den niedrigeren Temperaturen, gut genug mit Angaben anderer Physiker, die auf ganz anderem Wege erhalten worden sind, um die

Abhängigkeit der Cohäsion der Flüssigkeiten und der Capillaritätshöhe von der Temperatur.

Einwürfe zu beseitigen, welche Donny (1) dagegen erhoben hat; gleichwohl können die in obiger Tabelle enthaltenen Werthe, wie B. B. selbst zugiebt, nur als Annäherungen betrachtet werden, weil das Verfahren mit Adhäsionsplatten, bei aller Umsicht des Experimentators, wohl kaum die Erreichung eines sehr hohen Grades der Genauigkeit gestattet. Andere Physiker haben daher vorgezogen, die Cohäsion des Flüssigen aus der Capillarerhebung abzuleiten, wozu bekanntlich La Place zuerst den Weg angebahnt hat, indem es ihm gelang, die Erscheinungen der Capillarität auf die Kraft, womit feste Platten an der Oberfläche flüssiger Körper anhaften, zurückzuführen.

Ueber das Verhalten flüssiger Körper in Haarröhrchen sind in den letzten Jahren sehr umfangreiche Abhandlungen von C. Brunner (2) und von Frankenheim (3) erschienen. Die des letzteren beziehen sich auf experimentale Untersuchungen, die er gröfstentheils schon früher, zum Theil gemeinschaftlich mit Sondhaus (4) und mit Hildebrand, angestellt hatte.

Frankenheim brachte die zu prüfenden Flüssigkeiten in heberförmig gebogne Röhren, deren einer Schenkel capillar oder doch sehr enge war, während der andere 3—7 Millimeter Radius zeigte. Diese doppeltschenkligen Röhren wurden, um die nöthigen Temperaturveränderungen hervorbringen zu können, in ein durchsichtiges Bad, das sich erwärmen liefs, eingetaucht.

Brunner befolgte im Wesentlichen die von Gay-Lussac angegebene und in Biot's traité de physique 1, 441 beschriebene Methode, und suchte den erforderlichen Temperaturwechsel dadurch hervorzubringen, dafs er das

(1) Pogg. Ann. LXVII, 564. — (2) Pogg. Ann. LXX, 481; Arch. ph. nat. IV, 121; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LIV, 140. — (3) Pogg. Ann. LXXII, 178; im Ausz. Arch. ph. nat. VII, 122; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 143. — (4) J. pr. Chem. XXIII, 401.

mit der Flüssigkeit zum vierten Theil angefüllte Cylinderglas in ein Blechgefäfs stellte, welches eine doppelte Wand hatte, jedoch durch eine vier Linien breite Spalte das Visiren durch das Glas gestattete. Dieses Blechgefäfs wurde mit Oel gefüllt, das durch eine darunter angebrachte Weingeistlampe erwärmt werden konnte. Die Höhenunterschiede beobachteten beide Physiker mit Hülfe eines senkrechten Mafsstabs, der in der Entfernung von einigen Fufsen vom Apparate aufgestellt war, und an welchem ein geeignetes Fernrohr mit sich selbst gleichlaufend auf- und niedergeschoben werden konnte.

Abhängigkeit der Cohäsion der Flüssigkeiten und der Capillaritätshöhe von der Temperatur.

Es ist einleuchtend, dafs man nach dem ersteren Verfahren die Erzeugung gewisser Temperaturen und besonders auch eine gleichförmige Erwärmung der Prüfungs-Flüssigkeit mehr in der Gewalt hatte, als nach der von Brunner angewendeten Methode; während dagegen diese letztere den Vorzug hatte, eine schärfere Messung der Höhenunterschiede zuzulassen; ein Vorzug, der um so deutlicher hervortritt, wenn man bedenkt, dafs Frankenheim den Einflufs der Capillarität auch in dem weiten Schenkel seiner Röhren meistens nicht ganz vernachlässigen durfte, und doch auch nicht im Stande war, denselben ganz genau zu berichtigen.

Beide Physiker finden übrigens eine mit der Temperatur abnehmende Capillarerhebung, die bei den meisten der untersuchten Flüssigkeiten durch sehr einfache Interpolationsformeln als Function der Temperatur dargestellt werden konnte.

Diese Formeln, nebst den Temperaturgränzen, innerhalb welcher sie strenge Geltung haben, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Der erste Theilsatz bedeutet allemal die Höhe der Capillarsäule für eine cylindrische Röhre von 1mm Radius und für die Temperatur von 0°. Bei dieser Bestimmung ist das Gewicht des Meniskus in der Weise eingerechnet, dafs man dasselbe dem eines Flüssigkeitcylinders von ein Drittheil Radius-Höhe gleichsetzte. Es ist demnach:

Abhängigkeit der Cohäsion der Flüssigkeiten und der Capillaritätshöhe von der Temperatur.

$$H = r\left(h + \frac{r}{3}\right)$$

wenn h die Höhe der Capillarsäule in einem Rohr von r^{mm} Radius vorstellt, gemessen vom unteren Spiegel der Flüssigkeit bis zum niedrigsten Punkte des Meniskus (1).

	Spec. Gew. bei 0°	Frankenheim H^{mm}	Brunner H^{mm}
Wasser . . .	1,0000	15,336—0,02875t oder 15,336—0,02751t—0,000014t² zwischen — 2°,5 bis 93°,4 C.	15,332—0,0286t zw. 0° bis 82°C.
Aether . . .	0,7370	5,400 — 0,0254t zwisch. — 6° bis 35°.	5,354 — 0,0280t zw. 0° bis 35°
Olivenöl . .	0,9150		7,461 — 0,0105t zw. 15° bis 150°
Terpentinöl.	0,8902	6,760—0,0167t zw. 17° bis 137°	
Citronenöl .	0,8380	7,23 — 0,0174t zw. 17° bis 125°	
Steinöl . . .	0,8467	6,896 — 0,0151t zw. 17° bis 128°	
Alkohol. . .	0,8208	6,05 — 0,0116t — 0,000051t² zw. 0° bis 75°	
Weingeist. .	0,9274	6,41 — 0,0120t zw. — 2° bis 70°	
Schwefelkohlenstoff. .	1,290	5,10 — 0,0101t zw. — 5° bis 36°	
Essigsäure .	1,0522	8,51 — 0,0097t zw. 13° bis 100°	
Chlorzinklösung . . .	1,3638	10,06 — 0,0220t zw. 40° bis 85°	
Schwefelsäure	1,840	8,40 — 0,0153t — 0,000094t² zw. 12° — 90°	

Frankenheim und Brunner haben, wie man sieht, für das Wasser und den Aether fast gleiche Werthe erhalten. Für ersteres fand Gay-Lussac bei 8°,5 C. H = 15^{mm},135. Aus Frankenheim's Formel ergiebt sich für dieselbe Temperatur 15^{mm},101; aus der von Brunner mitgetheilten : 15^{mm},089.

Die beigefügten specifischen Gewichte zeigen, wie wenig aus der Dichtigkeit einer Flüssigkeit auf den Zusammenhang ihrer Theile ein Schlufs gezogen werden kann. Mit der Dichtigkeitsabnahme eines und desselben flüssigen Körpers vermindert sich zwar im Allgemeinen auch seine Capillarhöhe, aber nach ganz andern Verhältnissen. Beispielsweise vergleiche man die mittleren Dichtigkeitsab-

(1) Biot, traité de physique, I, 449.

nahmen des Wassers und des Terpentinöls, wofür die Formeln:

Abhängigkeit der Cohäsion der Flüssigkeiten und der Capillaritätshöhe von der Temperatur.

$$1,000\ (1 - 0,000418t) \text{ und } 0,8902\ (1 - 0,000886t)$$

gelten können, mit den entsprechenden Veränderungen der Capillarhöhen derselben Flüssigkeiten, die sich durch die Formeln:

$$15,336\ (1 - 0,001875t) \text{ und } 6,76\ (1 - 0,002466t)$$

ausdrücken lassen. Auf gleiche Weise hat man auch bei andern Flüssigkeiten gefunden, dafs mit Erhöhung der Temperatur die Capillarhöhe viel schneller abnimmt, als der Verminderung der Dichtigkeit entsprechen würde.

Den entscheidensten Beweis, dafs die Dichtigkeitsveränderungen mit denen der Capillarhöhe in keiner unmittelbaren Beziehung stehen, liefert aber das Wasser bei niederer Temperatur. Denn während es bei 4° ein Maximum der Dichtigkeit zeigt, finden Sondhaus und eben so Brunner schon von 0° an eine mit der Temperaturzunahme fast regelmäfsig fortschreitende Erniedrigung der Capillarsäule.

Frankenheim hat mit Berücksichtigung der Poisson'schen Formel:

$$p = \pi r^2 \mu \sqrt{2a^2} - \frac{\pi r \mu a^2}{3}$$

in welcher die Beziehung der Capillarerhebung zu der Cohäsion des Flüssigen ausgedrückt liegt, die Dicke und das Gewicht der flüssigen Schicht berechnet, welche sich im Augenblicke des Abreifsens zwischen der Adhäsionsplatte und dem Spiegel der Flüssigkeit befindet. Er hat jedoch bei diesen Berechnungen den zweiten Theilsatz $\frac{\pi r \mu a^2}{3}$ vernachlässigt, was nicht zulässig ist. Die von ihm gefundenen Zahlen können daher weder auf absolute Richtigkeit Anspruch machen, noch sind sie unter einander vergleichbar.

In der obigen Formel ist $a^2 = \frac{H}{100}$, d. h. gleich der

Abhängigkeit der Cohäsion der Flüssigkeiten und der Capillaritätshöhe von der Temperatur.

Erhebung der Flüssigkeit in einem cylindrischen Rohr von 1mm Radius, ausgedrückt in Millimetern, dividirt durch 100; μ bedeutet das Gewicht von 1 Cubikcentimeter der betreffenden Flüssigkeit, πr^2 den Flächeninhalt der Adhäsionsplatte in Quadratcentimetern, p das zum Abreifsen erforderliche Gewicht (in Grammen).

Berechnet man nun p für verschiedene Temperaturen, indem man für μ und a^2 jedesmal die entsprechenden Werthe setzt, so gelangt man, mit Zugrundelegung der Brunner'schen Formel für das Wasser, auf eine Zahlenreihe, welche allgemein durch die Gleichung

$$p = 0,4632 - 0,000358t - 0,000002t^2$$

dargestellt werden kann. p bedeutet hier die Cohäsion des Wassers für 1 Quadratcentimeter Querschnitt. Dieselbe ist also bei der Temperatur des Eispunktes 0,4632 Gramme, bei 100° beträgt sie 0,4086 Grm.

Nach der Rechnungsweise von Frankenheim ergiebt sich für dieselben Temperaturen 0,5544 und 0,4784.

Man weifs, dafs das Wasser unter genügendem äufseren Druck bei Temperaturen weit über 100° den tropfbarflüssigen Zustand, also Zusammenhang der Theile, zu behaupten vermag. Darf man der so eben aufgestellten Formel für solche höhere Wärmegrade wenigstens annähernde Geltung beimessen, so läfst sich die mit der Temperatur abnehmende Cohäsion bis zu dem Punkte verfolgen, wo sie durch eine ihr an Gröfse gleiche Wärmeabstofsung völlig erschöpft ist, und man findet, dafs diefs bei 400° eintreten müfste, d. h. Wasser zu dieser Temperatur erhitzt, müfste durch das geringste Uebergewicht der Spannung, z. B. durch eine einzige eintretende Luftblase, sich plötzlich durch seine ganze Masse in Dampf verwandeln. Da das Wasser, um sich in Dampf zu verwandeln, von 0° an gerechnet 610 Wärmeeinheiten bedarf, so läfst sich hieraus ferner auf eine sehr rasche Zunahme der specifischen Wärme des Wassers bei Temperaturen über 100° schliefsen.

Abhängigkeit der Cohäsion der Flüssigkeiten und der Capillaritätshöhe von der Temperatur.

Donny (1) hat durch eine Reihe wohl ausgedachter Versuche gezeigt, dafs das Wasser Verdampfungsbestreben eigentlich nur da besitzt, wo es einem leeren oder mit Gas erfüllten Raume angränzt, und dafs der Siedeprocefs nur durch die Gegenwart von Luft im Wasser eingeleitet wird. Es gelang ihm, Wasser, das er zuvor möglichst sorgfältig von Luft befreit hatte, bis zu 135° zu erhitzen, ohne dafs es zu sieden begann. — Wenn er durch seine Versuche aufs überzeugendste dargethan hat, dafs ein freier Raum, eine kleine Luftblase, zur Entwicklung von Dampf im Innern des Wassers wesentliches Erfordernifs ist und dafs demnach der Vorgang des Siedens im Principe mit dem der Verdunstung zusammenfällt, so ist doch die weitere Folgerung die er zieht: dafs nämlich die Cohäsion des Wassers dem Drucke von mehreren Atmosphären gleich zu setzen sei, irrig. In der That bedarf es keines sehr grofsen Ueberschusses der Cohäsion, sondern überhaupt nur eines Uebergewichts derselben, sei es auch noch so gering, um das Verdampfungsbestreben im Inneren, welches ja nichts anderes ist als ein Uebergewicht der Abstofsung, aufzuheben. Allerdings stützt Donny seine Ansicht auch auf die bekannte Erfahrung, dafs flüssige Säulen in Barometerröhren, die sie bis oben anfüllen, zuweilen selbst unter der Luftpumpe nicht herabsinken. Er dürfte aber bei der Erklärung dieser Erscheinung dem Einflufs der Seitenwände wohl nicht genügend Rechnung getragen haben. Der Versuch würde ihm in weiten Röhren nicht gelungen sein.

Holtzmann (2) hat die Cohäsion des Wassers bei verschiedenen Temperaturen dadurch zu bestimmen gesucht, dafs er den jedesmaligen mechanischen Effect des gebildeten Dampfes mit demjenigen verglich, der nach Mafsgabe

(1) Ann. ch. phys. [3] XVI, S. 167; Pogg. Ann. LXVII, 562. Vgl. bei Sieden. — (2) Ueber die Wärme und Elasticität der Gase und Dämpfe. Mannh. 1845. Im Ausz. Pogg. Ann. LXXI, 463; Arch. ph. nat. V, 357; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 147.

Abhängigkeit der Cohäsion der Flüssigkeiten und der Capillaritätshöhe von der Temperatur.

der verwendeten Anzahl Wärmeeinheiten und dem aus andern Betrachtungen abgeleiteten mechanischen Effecte einer Wärmeeinheit zu erwarten stand. Der gefundene Unterschied (beziehungsweise Wärmeverlust) wurde dann auf Rechnung der Cohäsion gebracht. So gelangte er zu der Formel: 607—1,1394 t, welche die Cohäsion der Gewichtseinheit Wasser bei verschiedenen Temperaturen in Wärmeeinheiten ausdrückt.

Dividirt man diesen Ausdruck durch 607 und multiplicirt mit 15,332, so erhält man

$$15{,}332 - 0{,}02878t,$$

fast genau denselben Werth, welchen Brunner für die Erhebung des Wassers in einem Capillarrohr von 1^{mm} Radius gefunden hatte. Holtzmann betrachtet diese Uebereinstimmung als eine sichere Stütze für die Richtigkeit seiner theoretischen Untersuchungen. Er hat indefs bei der Berechnung seiner Formel die spec. Wärme des Wassers als beständig angenommen, was für die höheren Temperaturen gewifs nicht zulässig ist; ferner hat er die Dampfwärme gleich 640 gesetzt, was wahrscheinlich zu hoch ist. Den Ausdehnungscoefficienten des Wasserdampfes nahm er zu $\frac{1}{236}$ an; seitdem aber hat Regnault experimentell nachgewiesen, dafs derselbe selbst beim Dichtigkeits-Maximum von dem der Luft $\frac{1}{273}$ nicht bedeutend abweichen kann. Jene Uebereinstimmung mit der Brunner'schen Formel ergiebt sich hiernach als eine zufällige. Dies kann aber auch nicht anders sein, indem die Brunner'sche Formel, wohl geeignet, die Cohäsion des Wassers daraus abzuleiten, doch unmittelbar kein vergleichbarer Ausdruck derselben ist.

A. Moritz in Dorpat (1) benutzte das von Coulomb angegebene Verfahren, nämlich: durch Beobachtung der Schwingungsabnahme einer in horizontaler Lage an einem feinen Draht aufgehängten und unter dem Einflusse der Torsion innerhalb der Flüssigkeit um ihren Mittelpunkt

(1) Pogg. Ann. LXX, 74; im Ausz. Arch. ph. nat. IV, 391.

schwingenden Metallscheibe den Widerstand des Wassers bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Er fand, dafs derselbe in der Gegend des Maximums der Dichtigkeit des Wassers ebenfalls ein Maximum hat, dann aber bei steigender Temperatur allmählig sich vermindert und zwar in weit rascherem Verhältnisse als die Dichtigkeit des Wassers. Seine Versuche sind innerhalb der sehr engen Gränzen von 2,°5 bis zu 23° R. durch die Formel

Abhängigkeit der Cohäsion der Flüssigkeiten und der Capillaritätshöhe von der Temperatur.

$$e = 0{,}2513 - 0{,}01118t + 0{,}0004387t^2 - 0{,}000003258t^3$$

dargestellt.

Dieser Widerstand ist ohne Zweifel von der Cohäsion abhängig, aber nicht, wie Moritz zu glauben scheint, eine damit proportionale Gröfse. Er entspricht vielmehr dem Widerstande bei der Bewegung des Flüssigen durch Leitungsröhren, der, wie man weifs, nicht einfach von der Cohäsion, sondern wesentlich durch die ungleiche Stärke dieser Kraft nach verschiedenen Richtungen, d. h. durch den Grad der Flüssigkeit bedingt wird. Hieraus erklärt sich vielleicht die auffallende Verschiedenheit obiger Resultate mit den früher erwähnten.

Veränderung der Form der Oberfläche von Flüssigkeiten durch andere.

Wilson (1) hat beobachtet, dafs die Oberfläche von Chloroform, welches in einem reinen Glasgefäfs befindlich eine nach oben concave zeigt, durch Uebergiefsen mit reinem oder angesäuertem Wasser convex, durch Uebergiefsen mit wässrigem Alkali hingegen geebnet wird. Tropfen von Chloroform, unter reinem Wasser auf ebener Fläche befindlich, werden durch Zusatz von Alkali augenblicklich flach zusammengedrückt, und nehmen ihre erste Form sogleich wieder an, wenn das Alkali durch Säure übersättigt wird. Chloroform sinkt in reinem oder saurem Wasser nur langsam, in alkalischem rasch. Die Flüssigkeit der holländischen Chemiker, Schwefelkohlenstoff, die flüchtigen Oele, welche schwerer sind als Wasser, verhalten sich dem Chloroform ähnlich; das letztere indefs zeigt die Erscheinungen am

(1) Chem. Soc. Qu. J. I, 174.

Veränderung der Form der Oberfläche von Flüssigkeiten durch andere.

deutlichsten. Swan (1) hat diesen Gegenstand hauptsächlich theoretisch zu verfolgen gesucht. Wir heben aus seiner Arbeit hervor, dafs er die Oberfläche von Chloroform in Glasgefäfsen unter alkalischem Wasser eben fand, ausgenommen an der Glaswandung, wo sie convex war; — Olivenöl und Spermacetiöl zeigt auf reinem oder mit Salzsäure versetztem Wasser schwimmend nach unten eine convexe Fläche, die durch Zusatz von Alkali geebnet wird; ebenso Lavendelöl auf Zusatz von Alkohol; — die convexe Oberfläche von Cassiaöl unter Wasser wird durch Zusatz von Alkali oder Alkohol, die von Nelkenöl durch Alkohol geebnet.

Swan giebt noch folgende Bestimmungen über Capillaritätshöhe (A bezeichnet das spec. Gew., B den Durchmesser der Glasröhre, C die Capillaritätshöhe in englischen Zollen):

	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Chloroform	1,493	0,014	0.8	1,493	0,026	0.46	1,493	0,010	1,07
Salzsäure	1,165	„	2,7	1,167	„	1,51	1,167	„	3,73
Kalilösung	1,343	„	2,9	1,105	„	1,77	1,105	„	4,61

Capillar-Senkung des Quecksilbers.

Frankenheim (2) hat nach dem oben beschriebenen Verfahren mit doppeltschenkligen Röhren von ungleicher Weite auch die Capillarsenkung des Quecksilbers mit Rücksicht auf Temperaturveränderungen geprüft. Er findet dafs der Höhenunterschied beider Quecksilberspiegel bei steigender Temperatur zunimmt und zwar, wie es den Anschein hat, proportional mit der Temperatur. Setzt man demnach die Senkung bei der Temperatur t:

$$H = h\,(1 + \alpha t)$$

wo h die Capillarsenkung bei der Anfangstemperatur vorstellt, so fällt nach Frankenheim der den Einflufs der Erwärmung bezeichnende beständige Coefficient α zwischen 0,0013 und 0,0014. Der Ausdehnungscoefficient des Queck-

(1) Phil. Mag. [3] XXXIII, 36. — (2) Pogg. Ann. LXXV, 229.

Capillar-Senkung des Quecksilbers.

silbers ist bekanntlich 0,00018. Der durch die Capillarität bewirkte Höhenunterschied wächst also weit rascher, als die Ausdehnung des Quecksilbers zu- oder seine Dichtigkeit abnimmt.

Die Senkung des Quecksilbers in Haarröhrchen ist, wie man weifs, davon abhängig, dafs die Cohäsion der Quecksilbertheile untereinander gröfser ist als die doppelte Adhäsion des Glases zu denselben (Biot traité 1, 448). Frankenheim leitet nun die mit der Temperatur zunehmende Erniedrigung davon ab, dafs die Cohäsion des Quecksilbers und die Adhäsion der Röhrenwände gleichzeitig eine Verminderung erfahren. Ist diese Erklärung die richtige, so mufs die Adhäsion noch schneller abnehmen als die Cohäsion; dergestalt, dafs die letztere ein relativ zunehmendes Uebergewicht gewinnen würde. Nur eine genaue Messung der Gestalt der Quecksilberkuppe bei verschiedener Temperatur aber sonst gleichen Verhältnissen, kann über diese Frage entscheiden.

Zur Berechnung der Capillarsenkung giebt Frankenheim die Gleichung $H^{mm} = 4{,}0 + 0{,}0053\ t$, die jedoch nur für sehr trocknes Glas oder bei gewöhnlichem Zustande der Atmosphäre für höhere Temperaturen Geltung hat, weil bei niedrigen die Adhäsion des Glases durch die Feuchtigkeit, womit es sich bedeckt, und mit ihr die Capillarsenkung vermindert wird.

So müfste bei 0° nach obiger Formel H = 4 werden. In der That findet man aber 4,50.

Die Einbiegung der Oberfläche des Quecksilbers gegen den Rand hin erschwert die Bestimmung des Inhaltes von Glasgefäfsen, die durch jenes flüssige Metall abgeschlossen oder theilweise damit gefüllt sind.

Die genaue Ermittlung des Inhaltes setzt die Kenntnifs der Lage einer Ebene voraus, welche das Quecksilber zwischen dem niedrigsten und höchsten Punkte des Meniskus so durchschneidet, dafs die darüber stehende flüssige Masse die darunter befindliche Leere gerade ausfüllt. Um die

Capillar-Senkung des Quecksilbers.

Lage dieser Ebene kennen zu lernen, hat Danger (1) folgendes Mittel angewendet. Cylindrische Röhren von verschiedener Weite mit eben abgeschliffenem oberen Rande und unten zugeschmolzen wurden mit Quecksilber bis über den Rand angefüllt, dann der Ueberschufs mittelst einer luftdicht aufgeschliffenen Spiegelglasplatte abgestrichen. Entfernte man diese Platte wieder, mit der Vorsicht, dafs dabei kein Quecksilber abflofs, so bildete sich sogleich der Meniskus, indem die Flüssigkeit sich vom Rande ablöste und in der Mitte hob. Der abgeschliffene Glasrand bildete hier die gesuchte Ebene. Die jedesmalige Senkung des Quecksilberrandes unter dieselbe, so wie die Erhebung der Quecksilberkuppe darüber wurde mittelst eines geeigneten Fernrohrs und einer dasselbe bewegenden Mikrometerschraube gemessen. Die so erhaltenen Resultate sind auszugsweise in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wo A den inneren Durchmesser der Röhre, B die Erhebung des Gipfels des Meniskus über, C die Senkung der Basis des Meniskus unter den Glasrand, D die ganze Höhe des Meniskus in Millimetern angiebt. Sie gelten für die Temperatur von 15° C. Es ist zu bedauern, dafs der Verfasser unbemerkt gelassen, ob seine Versuche bei gewöhnlicher Luftbeschaffenheit oder bei trockner oder feuchter Luft angestellt sind, da bekanntlich die Höhe des Meniskus von diesen Einflüssen nicht unabhängig ist.

A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
1	0,178	0,143	0,321	10	0,643	0,900	1,543	28	0,380	1,302	1,682
2	0,310	0,261	0,571	12	0,637	0,988	1,625	30	0,355	1,325	1,670
3	0,410	0,369	0,779	14	0,610	1,056	1,666	35	0,297	1,375	1,676
4	0,486	0,467	0,953	16	0,570	1,110	1,680	40	0,248	1,415	1,663
5	0,544	0,558	1,102	18	0,530	1,157	1,687	45	0,208	1,450	1,658
6	0,584	0,643	1,218	20	0,495	1,190	1,685	50	0,187	1,480	1,667
7	0,610	0,710	1,320	22	0,455	1,224	1,679	55	0,180	1,511	1,691
8	0,630	0,782	1,412	24	0,436	1,252	1,688	60	0,178	1,540	1,718
9	0,639	0,844	1,483	26	0,408	1,278	1,686				

(1) Compt. rend. XXVII, 381; Ann. ch. phys. [3] XXIV, 501; Pogg. LXXVI, 297.

Die Erscheinungen der Endosmose haben, wie bekannt, die Aufmerksamkeit der Naturforscher hauptsächlich dadurch in Anspruch genommen, dafs zwei durch eine poröse, für einen geringen hydrostatischen Druck undurchdringliche Wand getrennte Flüssigkeiten, gewöhnlich in ungleichen Mengen zu einander übertreten, da doch ihre wechselseitige chemische Anziehung die Ursache ihrer Vermischung und ihres Uebergangs zu einander, auf beiden Seiten nothwendig gleich sein mufste. Man hat defshalb dieses ungleiche Uebergangsverhältnifs zwischen verschiedenen Flüssigkeiten mit grofser Emsigkeit geprüft, und hat dazu hauptsächlich die von Dutrochet angegebene und von ihm *Endosmometer* genannte Vorrichtung benutzt; nämlich ein enges, am unteren trichterförmig sich erweiternden Ende mit Blase überbundenes Glasrohr, welches mit der einen, gewöhnlich der schwereren, Flüssigkeit theilweise angefüllt und dann in die andere eingesenkt wurde. Diese Vorrichtung gestattet jedoch keine ganz genauen Messungen der Höhenunterschiede zu verschiedenen Perioden des Versuchs, weil jede Veränderung des hydrostatischen Drucks der im Endosmometerrohr enthaltenen Flüssigkeit sogleich eine Aenderung in der Anschwellung der Blase nach sich zieht. Vierordt (1) hat defshalb eine andere Anordnung des Apparates ersonnen, die es möglich macht, den Druck auf beiden Seiten der Membran genau gleich zu erhalten, ohne dafs doch dadurch die fortschreitenden Veränderungen im Höhenunterschiede des Spiegels beider Flüssigkeiten die geringste Störung erleiden. Er erreicht diesen Zweck durch eine verhältnifsmäfsige Erhöhung des Luftdrucks auf die Oberfläche derjenigen Flüssigkeit, deren Volum sich vermindert, und durch eine besondere, ihm von Eisenlohr angegebene, recht sinnreiche Vorrichtung, wodurch jede Störung des Gleichgewichts zwischen beiden Flüssigkeiten Endosmose.

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 519, im Ausz. aus Griesinger's Archiv für physiologische Heilkunde.

Endosmose. alsbald angezeigt wird. Das Nähere läfst sich ohne Beihülfe von Zeichnungen nicht deutlich machen.

Vierordt hat mit diesem Apparate die Endosmose des Wassers gegen Zucker- und Kochsalzlösungen bei verschiedenen Stufen der Concentration untersucht. Aus seinen Versuchen geht hervor, dafs der Unterschied in der Geschwindigkeit der nach entgegengesetzten Richtungen erfolgenden Strömungen, bei gleicher Dauer der Versuche, mit der Menge des in einem bestimmten Volume Wasser anfangs aufgelösten Körpers zwar zunimmt, aber dieser Menge keineswegs so genau proportional ist, als Dutrochet behauptete. Vielmehr zeigte sich das Verhältnifs der Volumzunahmen bei allen Versuchen geringer, als das Verhältnifs der Anfangsdichtigkeiten.

Um die Endosmose verschiedener Salzlösungen zu Wasser kennen zu lernen, hat Jolly (1) einen von dem bisherigen endosmometrischen Verfahren abweichenden Weg eingeschlagen. In eine offene, am einen Ende mit Blase geschlossene Glasröhre brachte er die Lösung und bestimmte die allmählig eintretenden Aenderungen ihrer Menge durch Abwiegen. Die äufsere Flüssigkeit, das Wasser, wurde durch häufige Erneuerung in möglichst gleichförmigem Zustande erhalten, so lange bis keine andern Gewichtsveränderungen der Röhre, als solche, die von der Verdunstung herrührten, mehr eintraten. Die Röhre enthielt dann nur destillirtes Wasser, der gelöste Stoff war fortgegangen. Der Einflufs der Verdunstung wurde durch Abwiegen einer zum Theil mit Wasser gefüllten Controllröhre bestimmt.

Auf diesem Wege fand Jolly, dafs beliebige Gewichtsmengen auflöslicher Stoffe, gleichgültig ob trocken oder bereits in Auflösung befindlich, während ihres Austrittes zum Wasser, bei unveränderter Temperatur, durch proportionale Gewichtsmengen dieser Flüssigkeit, welche er *endosmotische Aequivalente* nennt, ersetzt werden. Z. B. bei einer

(1) Henle und Pfeufer's Zeitschr. für rationelle Medicin, VII, 83; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 1.

dem Gefrierpunkte nahen Temperatur wurde das Kochsalz durch das 4,3—4,6fache, Glaubersalz durch das 11—12fache seines Gewichtes reines Wasser ersetzt. Diese proportionirte Wassermenge oder dieses endosmotische Aequivalent ist aber von der Temperatur abhängig und nimmt mit derselben zu. — Unter verschiedenen Lösungen, die er meistens bei niedriger Temperatur untersuchte, erforderte Aetzkali bei weitem die gröfste Menge, mehr als das 200fache, eintretendes Wasser; das neutrale schwefelsaure Kali das 12fache, das saure Salz nur das 2,3fache und Schwefelsäurehydrat nur das 0,35fache. Endosmose.

Durch Kenntnifs des endosmotischen Aequivalents eines Stoffes ist man im Stande, ganz unabhängig von der vorhandenen Menge desselben oder dem Concentrationsgrade seiner Lösung, die Gewichtsmenge, welche davon für ein beobachtetes Gewicht eingetretenen Wassers ausgetreten ist, durch Rechnung zu finden.

Gestützt hierauf hat Jolly auch die Zeit berechnet, die bei einer bestimmten Flächengröfse der Haut für den Uebertritt gewisser Mengen des auflöslichen Stoffs, z. B. von Glaubersalz, durch die Membran zu dem Wasser erforderlich ist. Er nahm dabei noch die Hypothese zu Hülfe: *dafs die Menge der in der Zeiteinheit übertretenden Stoffe unter sonst gleichen Verhältnissen der Dichtigkeit der Lösung proportional sei.* Die so berechneten Zeiten stimmten mit den aus den Versuchen selbst sich ergebenden so nahe überein, dafs die Richtigkeit obiger Voraussetzung als unzweifelhaft daraus hervorgeht.

Auch hieraus folgt, dafs die früher schon von Vierordt berichtigte Annahme Dutrochets, wonach die Stärke der Endosmose für gleiche Dauer der Versuche der Anfangsdichtigkeit der Lösung proportional sein soll, falsch ist. Der Uebertritt des Wassers, durch Rechnung bestimmt, ergiebt sich vielmehr bei der geringeren Dichtigkeit der Lösung verhältnifsmäfsig etwas gröfser, ganz so wie auch Vierordt gefunden hat.

Endosmose. Die beiden von Jolly aufgestellten Gesetze — dafs bei der Vermischung einer Salzlösung mit Wasser durch eine thierische Haut die Menge des in der Zeiteinheit übergehenden Salzes der Dichtigkeit der Lösung proportional sei, und dafs zweitens die Menge des in beliebiger Zeit und ganz unabhängig von der Dichtigkeit ausgetretenen Salzes durch eine endosmotisch proportionale Menge eintretenden Wassers ersetzt werde — würden, wenn sie durch ausgedehntere Versuchsreihen eine allgemeine Bestätigung finden sollten, eine sehr gewichtige Stütze bilden für die Ansicht : dafs bei jenem Vorgange von Seite der Lösung nur Salztheile durch die Haut zu dem Wasser und von Seite dieses letzteren nur reine Wassertheile zu der Salzlösung übergehen.

Jolly giebt eine ihm eigenthümliche Erklärung des ungleichen Durchgangsvermögens zweier durch eine poröse Substanz getrennter Flüssigkeiten, welcher er die Hypothese zu Grunde legt, dafs der poröse Stoff die Fähigkeit besitze von beiden Flüssigkeiten gleichzeitig aufzusaugen, aber ungleiche Mengen, je nach dem relativen Absorptionsvermögen für beide. Der Allgemeinheit dieser Annahme widersprechen jedoch mehrere bekannte Erfahrungen. So z. B. wird Filtrirpapier sowohl vom Wasser wie vom Oel benetzt. Hat man es aber zuerst mit Wasser getränkt, so ist es nachher für das Oel, selbst bei nicht ganz unbedeutendem Drucke, wie hermetisch verschlossen, während dagegen das letztere durch das erstere aus den Poren des Papiers verdrängt wird. Man sieht, ein poröser Stoff vermag nur dann von zweien Flüssigkeiten gleichzeitig aufzunehmen, wenn diese die Eigenschaft besitzen sich zu vermischen, also selbst eine kräftige Anziehung zu einander besitzen; in diesem Falle bedarf es aber gar nicht jener hypothetischen, durch Versuche nicht erweisbaren Annahme, um das Eindringen beider Flüssigkeiten selbst dann zu begreifen, wenn die eine gar keine Anziehungskraft gegen den Stoff der porösen Wand äufsern sollte. Beide müssen

aber in ungleichem Verhältnisse eindringen, weil die eine von der Summe zweier Kräfte, nämlich von dem Uebergewichte der Adhäsion und von der chemischen Verwandschaft, die andere aber nur durch die letztere in die Poren gezogen wird. Die allmählige Mischung beider Flüssigkeiten würde auch ohne die Gegenwart der Haut stattfinden; diese aber, sobald sie eine ungleiche Adhäsion gegen beide äufsert, mufs nothwendig das Verhältnifs ändern, nach welchem die Mischung fortschreitet. Ein Stück Blase z. B., auf der einen Seite von Salzwasser, auf der andern von reinem Wasser begränzt, wird fortwährend dem ersteren mehr Wassertheile als dem letzteren Salztheile zuführen können. Das Mischungsbestreben entspricht zwar zweien entgegengesetzten und genau gleichen Kräften, aber die Adhäsion nach beiden Seiten ist ungleich. Ein Raumtheil Wasser, das aus der Blase zum Salze übertritt, kann nicht durch einen gleichen Raumtheil Salzwasser ersetzt werden (denn diefs würde ja eine gleich starke Anziehung der Haut gegen beide Flüssigkeiten voraussetzen), sondern der Verlust ergänzt sich von der andern Seite, d. h. durch eine raschere Bewegung des Wassers. Alles hängt jetzt von dem Beweise ab, dafs zwei eine poröse Substanz in ungleichem Verhältnisse durchdringende Flüssigkeiten auch wircklich eine ungleiche Adhäsion zu dieser Substanz besitzen. Endosmose.

Liebig (1) hat zu diesem Zwecke das Absorptionsvermögen der thierischen Haut gegen Wasser, Salzwasser, Weingeist und Knochenöl untersucht. Er fand, dafs 100 Gewichtstheile trockner Ochsenblase in 24 Stunden aufnehmen:

reines Wasser	268	Vol.
mit Kochsalz gesättigtes Wasser (1,204 spec. Gew.)	133	„
Weingeist von 84 Procent	38	„
Knochenöl	17	„

(1) Untersuchungen über einige Ursachen der Säftebewegung im thierischen Organismus. Braunschw. 1848; auch Handwörterb. d. Chemie, II, 920. Artik. Endosmose; Ann. ch. phys. [3] XXV, 367.

Endosmose.

100 Gewichtstheile Ochsenblase in 48 Stunden :

reines Wasser							310	Vol.
von einer Mischung von	$\frac{1}{3}$	Wasser	und	$\frac{2}{3}$	Salzwasser		219	„
„ „ „ „	$\frac{1}{2}$	„	„	$\frac{1}{2}$	„		235	„
„ „ „ „	$\frac{2}{3}$	„	„	$\frac{1}{3}$	„		288	„
„ „ „ „	$\frac{1}{2}$	Alkohol	„	$\frac{1}{2}$	Wasser		60	„
„ „ „ „	$\frac{1}{3}$	„	„	$\frac{2}{3}$	„		181	„
„ „ „ „	$\frac{1}{4}$	„	„	$\frac{3}{4}$	„		290	„

100 Gewichtstheile trockner Schweineblase nehmen auf in 24 Stunden :

reines Wasser	356	Vol.
mit Kochsalz gesättigtes Wasser	159	„
Knochenöl	14	„

Berücksichtigt man nun, dafs die thierische Haut eine nicht geringe elastische Kraft besitzt mit der sie dem Anschwellen, während sie sich mit einer Flüssigkeit vollsaugt, zu widerstehen strebt, so wird man zu dem Schlusse berechtigt, dafs die Ursache des Absorptionsvermögens, die Adhäsion der Haut zu einer Flüssigkeit, um so gröfser ist, je mehr sie davon aufzusaugen vermag. In der That findet man, dafs mit Wasser gesättigte thierische Haut, wenn ihr Wassergehalt durch Aufnahme von Salz oder Alkohol ein Gemische von geringerer Absorptionsfähigkeit bildet, nunmehr durch das Uebergewicht der elastischen Kraft zusammenschrumpft, so dafs ein Theil des früheren flüssigen Inhaltes ausgeprefst wird.

Bedeckt man ein Stück mit Oel getränkter Blase mit reinem Wasser, so tritt das Oel vollkommen aus und wird durch dieselbe Menge Wasser ersetzt, wie wenn vorher kein Oel vorhanden gewesen wäre.

Wird ein zuvor mit Salzwasser gesättigtes Stück Blase mit reinem Wasser bedeckt, so tritt Salzwasser auf der andern Seite in Tropfenform aus, und wahrscheinlich würde bald alles Salz, wie vorher das Oel ausgetrieben werden, und die Poren der Haut würden sich mit reinem Wasser ausfüllen, wenn nicht in diesem Falle eine neue Kraft hinzukäme, nämlich die Fähigkeit beider Flüssigkeiten sich zu mischen, wodurch ein Theil des Salzes nach der Seite

Endosmose.

des Wassers gezogen wird. Hieraus ergiebt sich nun als nothwendige Folge, dafs die Haut auf der einen Seite mit Salzwasser, auf der andern mit reinem Wasser in Berührung gebracht, zwar ein Gemische von beiden aufnehmen, aber während des Fortschreitens der Mischung nach beiden Seiten hin verhältnifsmäfsig immer mehr Wasser als Salz enthalten mufs. Wie sehr der Vorgang der Endosmose von den Beziehungen der porösen Wand zu den durch dieselben getrennten Flüssigkeiten abhängt, zeigt auch recht auffallend die bekannte Erscheinung, dafs der dünnflüssige Alkohol durch thierische Haut in weit geringerem Verhältnisse zum Wasser als das Wasser zum Alkohol übergeht. Die Sache ist gerade umgekehrt, wenn man als poröse Scheidewand ein dünnes Collodionblättchen gewählt hat (Liebig).

Die ungleiche anziehende Kraft, welche der Stoff der thierischen Gewebe gegen verschiedene Flüssigkeiten, zu deren Scheidewand er dient, äufsert, wirkt gleichsam wie ein mechanischer Druck, der von der einen Seite stärker ist als von der andern (1).

Füllt man ein gebogenes Glasrohr, dessen eine, dem kürzeren Schenkel zugehörige, Oeffnung mit Blase verschlossen ist, theilweise mit Salzwasser an, stellt man es dann in reines Wasser, so dafs die Blase unter den Wasserspiegel taucht und giefst Quecksilber in den längeren Schenkel, so wird bei einer gewissen Höhe der Quecksilbersäule die Mischung beider Flüssigkeiten ohne Volumänderung vor sich gehen. Der überwiegenden Wirksamkeit der Blase nach der einen Seite ist also durch den Gegendruck der Quecksilbersäule das Gleichgewicht gesetzt, oder vermöge dieses Druckes wird jetzt die Menge des ausgeprefsten Salzwassers der des eindringenden Wassers gleich. Dieser Versuch widerlegt zugleich die noch immer sehr verbreitete Ansicht, dafs die thierische Haut,

(1) Handwörterbuch der Chemie, II, 941.

Endosmose. weil sie im trocknen Zustande fast undurchdringlich ist gegen den Luftdruck, auch im benetzten Zustande unfähig sei den hydrostatischen Druck durch ihre capillaren Räume fortzupflanzen. Liebig hat die Kraft, welche erforderlich ist um verschiedene Flüssigkeiten durch die Poren thierischer Gewebe zu pressen, durch directe Messungen zu bestimmen gesucht, und findet dieselbe im Allgemeinen um so geringer, je mehr der poröse Stoff die Fähigkeit besitzt durch Aufnahme einer Flüssigkeit anzuschwellen. Die Dünnflüssigkeit steht damit in keinem Verhältnisse.

So fliefst Wasser durch eine Ochsenblase von $\frac{1}{10}$ Linie Dicke unter einem Drucke von 12 Zoll Quecksilber, gesättigte Kochsalzlösung bei 18—20 Zoll, Oel (Knochenöl) bei 34 Zoll. Unter 36 Zoll Druck wurde Alkohol noch nicht durchgelassen.

Durch die Oberhaut einer Ochsenleber von $\frac{1}{20}$ Linie Dicke fliefst Wasser bei einem Drucke von 8—10 Zoll, Salzwasser bei 12—16 Zoll, Oel bei 22—24 Zoll, Weingeist bei 36—40 Zoll Quecksilber.

Dieser Druck bleibt jedoch bei längere Zeit fortgesetzten Versuchen nicht gleich; er vermindert sich, offenbar weil durch die lange Berührung mit Wasser die Haut eine Veränderung erfährt, in Folge welcher die Poren erweitert werden.

Wenn ein mit Wasser gefüllter Raum mit Blase geschlossen ist, die auf der einen Seite durch Berührung mit der Flüssigkeit benetzt erhalten, auf der andern Seite von der Luft bespült wird, so verdunstet die Feuchtigkeit an der äufseren Fläche, wird aber durch Zutritt von Wasser aus dem Inneren stets wieder ersetzt Die Flüssigkeit gewinnt auf diese Weise eine Bewegung gegen die verdunstende Oberfläche, ihre Menge vermindert sich allmählig und in demselben Verhältnisse entsteht ein Uebergewicht des äufseren Drucks gegen die Behälterwände. Flüssigkeiten, welche einzelne Theile der Blase von Aufsen berühren : Wasser, wässerige Lösungen, Oele, Weingeist u. s. w.

können durch diesen Druck in den inneren Raum, selbst durch mehrere Blasenstücke hindurch, eingetrieben werden. Liebig belegt dieses Verhalten durch zahlreiche belehrende Versuche (1) und kommt zu dem Schlusse, dafs die Hautausdünstung der Thiere, so wie die Verdunstung, welche an der Oberfläche der Lunge statt hat, nothwendig eine ähnliche Bewegung der Flüssigkeiten im Innern des Thierkörpers, nämlich eine Bewegung nach der verdunstenden Oberfläche hin, herbeiführen müsse. Er erinnert bei dieser Gelegenheit an die beinahe in Vergessenheit gerathenen höchst merkwürdigen Beobachtungen, welche Stephan Hales vor mehr als 120 Jahren über die Bewegung der Säfte in den Pflanzen angestellt und aus welchen dieser schon damals den Schlufs gezogen hat, dafs die Verdunstung aus den Zweigen, Blättern, Blüthen und Früchten nicht nur die Aufnahme des Wassers in den Wurzeln, sondern auch das Aufsteigen desselben bis zu den höchsten Spitzen der Bäume bedingt (2). Endosmose.

Atomenlehre.

Krystallisation. Neue Methode zur Darstellung von Krystallen auf trocknem Wege.

Ebelmen (3) hat eine neue Methode beschrieben, verschiedene Verbindungen in krystallisirtem Zustande zu erhalten und Mineralien künstlich nachzubilden. Er wendet eine Substanz an, welche die Bestandtheile der darzustellenden Verbindung bei starker Hitze auflöst, bei sehr hoher Temperatur aber selbst flüchtig ist, so dafs das Lösungsmittel theilweise verdampft werden kann, und die darzu-

(1) Untersuchungen über Säftebewegung (vgl. S. 19), 60. — (2) Daselbst, 73. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXII, 211; J. pr. Ch. XLIII, 472; im Ausz. Compt. rend. XXV, 279, 661; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 261; Phil. Mag. [3] XXXI, 311; XXXII, 312; Arch. Pharm. [2] LV, 54; Pharm. Centr. 1847, 873; 1848, 28.

Neue Methode zur Darstellung von Krystallen auf trocknem Wege.

stellende Verbindung ausgeschieden wird. Solche Substanzen sind Borsäure und Borax. Durch Mischen von Thonerde und Magnesia mit geschmolzener Borsäure und anhaltendes Erhitzen in den Porzellanöfen zu Sevres, erhielt er nach dem Erkalten eine mit kleinen Krystallen durchwachsene Masse, welche Krystalle dem Spinell in Beziehung auf naturhistorische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung (MgO, Al_2O_3) ganz gleich waren, und nach Belieben durch Zusatz von Chromoxyd röthlich, oder durch Kobaltoxyd blau, oder durch Eisenoxyd schwarz gefärbt erhalten werden konnten. In derselben Weise und in derselben Krystallform (Reguläroctaëder) bereitete er die Verbindungen von Thonerde mit Manganoxydul, mit Eisenoxydul, mit Kobaltoxydul und mit Kalk, von Chromoxyd und Thonerde mit Eisenoxydul und Magnesia, von Chromoxyd und Eisenoxyd mit Eisenoxydul, von Chromoxyd mit Magnesia und mit Manganoxydul. Ebenso stellte er künstlich mikroscopische Krystalle von Cymophan (Thonerde-Beryllerde, BeO, Al_2O_3) dar; auch eine krystallinische Verbindung von Thonerde mit Baryt. Chromoxyd erhielt er krystallisirt, indem er diese Substanz mit kohlensaurem Kalk und geschmolzener Borsäure gemischt anhaltend starker Hitze aussetzte. Smaragd liefs sich gleichfalls auf diese Art in Borsäure lösen und krystallinisch abscheiden, Peridot mit allen Eigenschaften des natürlichen künstlich darstellen. An der Stelle der Borsäure wandte er Borax mit Erfolg an, um die Thonerde mit den Eigenschaften des Korunds krystallisirt zu erhalten.

Krystallbildung.

Knop (1) hat Beobachtungen über Krystallbildung mitgetheilt, namentlich was die Verzerrungen, die Aggregation von Krystallen, die Streifung u. a. bei dem Alaun betrifft. Ohne Beihülfe von Abbildungen läfst sich hiervon kein Auszug geben, wefshalb wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

(1) J. pr. Chem. XL, 90; XLI, 81.

Leeson (1) hat neue Ansichten über Krystallisation und Krystallographie mitgetheilt; was die letztere angeht, so findet er die jetzt gebräuchlichen Classificationsmethoden (mit Ausnahme von Leeson befolgen doch die Krystallographen jetziger Zeit nur Eine) vielfach unvollkommen und dunkel, die Nomenclatur verworren und ungeeignet. Die Schwierigkeiten, welche Bournon 1808 empfand, wo es sich um Bestimmung vieler Varietäten derselben Substanz handelt, existiren für Leeson noch, und er sucht diese wegzuräumen. Es zeigt diefs sehr klar, welches der Standpunkt ist, von dem aus die Arbeit unternommen wurde; die Ueberwindung dieser Schwierigkeiten durch die Arbeiten der deutschen Krystallographen scheint Leeson keineswegs geläufig zu sein. Er selbst schlägt einen Weg ein, auf welchem er zahlreiche Irrthümer in den bisherigen Bestimmungen nachweifst (in der That hatte man u. a. den Apophyllit noch nicht als in Rhombendodekaëdern krystallisirt bestimmt, das an dem Ende mit Pyramiden zugespitzte sechsseitige Prisma noch nicht als eine einfache Form betrachtet, Kalkspath noch nicht in Formen beobachtet, welche denen des Flufsspaths und des Bleiglanzes nahe kamen, Granat, Analcim und Kalkspath noch nicht als Belege für das Vorkommen derselben Form angeführt), auf welchen ihm in die Einzelnheiten zu folgen aber hier besser unterbleibt. Krystallographie.

Kokscharow (2) hat an dem Magneteisen von Achmatow das noch nicht beobachtete Hexakisoctaëder $\frac{7}{5}$ O $\frac{7}{3}$ untergeordnet combinirt gefunden.

Dana (3) hat eine Abhandlung über die Gesetze der Cohäsion publicirt. Er neigt zu der Ansicht hin, dafs der Uebergang in den festen Zustand bei unorganischen Körpern immer mit Annahme krystallinischer Structur verbunden sei. Er legt den sphärischen oder sphäroidischen kleinsten

(1) Chem. Soc. Mem. III, 486—560. — (2) Pogg. Ann. LXXIII, 188. — (3) Sill. Am. J. [2] IV, 364.

Krystallographie. Theilchen Richtungen (Axen) bei, nach welchen sie sich vorzugsweise anziehen, und den beiden Enden jeder Richtung polare Verschiedenheit. Er sucht, diese Ansichten weiter ausführend, die krystallographischen und krystallophysikalischen Eigenschaften der Körper zu deduciren. Hinsichtlich der Ausführung müssen wir auf das Original verweisen, da speculative Arbeiten der Art einen Auszug nicht wohl zulassen. An der Betrachtung der Kysrtallisation des Schnees hat Dana (1) seine Vorstellungsweise specieller entwickelt.

Hemiëdrie. Das krystallographische Gesetz, dafs gleiche Stellen einer Form durch Combination in gleicher Weise verändert werden, leidet eine Ausnahme, wenn die mit der Grundform sich combinirende Krystallform eine hemiëdrische ist. Rivière (2) bestreitet diese Ausnahme, welche nach ihm nur scheinbar ist; nach ihm treten (nach Beobachtungen an dem Bittersalz und dem Boracit) an gleichen Stellen der Grundform immer auch gleiche Abänderungsflächen auf, nur sind diese zum Theil so klein, dafs man sie nur mit der Loupe, oder auch selbst nicht mit dieser, wahrnehmen kann. Es ist schwer einzusehen, wie diese Beobachtungen der Lehre von der Hemiëdrie entgegengesetzt werden sollen, und wie sie zum Beweis dienen können, dafs das Hauy'sche Symmetriegesetz in *allen* Fällen gültig ist. Wenn an einem Boracitwürfel auch alle Ecken abgestumpft sind, sind sie es bekanntlich doch nicht in gleicher Weise, sofern die Flächen des einen Tetraëders physikalisch sich anders verhalten, als die des andern.

Teratologie der Krystalle. Holger kündigte 1837 an, dafs er die Mineralogie mit der Pathologie der Mineralien bereichern werde, mit der Untersuchung, wie die Mineralien in Beziehung auf Zusammensetzung, Form oder Ursprung krank sein können. Baudrimont (3) hat sich einen Theil dieses wissenschaft-

(1) Sill. Am. J. [2] V, 100. — (2) Compt. rend. XXV, 638. — (3) Compt. rend. XXV, 668.

lichen Gebiets zur Bearbeitung ausgewählt, und theilt Untersuchungen über die Teratologie (Lehre von den Monstruositäten) der Krystalle mit, und zwar zunächst Untersuchungen über den Kalkspath. Er hat die Spaltbarkeit desselben untersucht, und sie in krystallographisch gleichen Richtungen meistens verschieden gefunden, ebenso auch den Glanz u. s. w. der Flächen und die Winkel in den Endkanten eines und desselben Krystalls (Hauptrhomboëders). — Der Einflufs von Zwillingsbildung ist nicht beachtet.

Teratologie der Krystalle.

Nicklès (1) spricht in einer Notiz über die Ursachen der Winkelverschiedenheiten bei künstlichen Krystallen die Ansicht aus, die Differenzen in seinen Messungen an verschiedenen Krystallen von zweifach-äpfelsaurem Ammoniak (welche bis über einen Grad betrugen) möchten auf einem Gehalt an verunreinigenden Substanzen beruhen, welcher indefs durch die Analyse nicht nachzuweisen war.

Winkelverschiedenheit an Krystallen.

Um mikroscopische Krystalle durch Winkelmessung genauer zu bestimmen, gab zuerst Frankenheim (2) eine Vorrichtung an: Am drehbaren Okular eines Mikroscops einen getheilten Kreis anzubringen, an dem feststehenden Theil einen Nonius, und in dem Focus des Ocularglases ein Fadenkreuz; den Scheitel des zu messenden Winkels an dem Krystall unter den Mittelpunkt des Fadenkreuzes und den einen Schenkel unter einen Faden zu bringen, dann das Ocular zu drehen, bis der andre Schenkel unter demselben Faden ist, und die Gröfse der Drehung abzulesen. Genauere Bestimmungen mittelst dieser Vorrichtung sind von ihm nicht bekannt geworden; eben so wenig sind derartige Resultate von Chevalier publicirt worden, welcher (3) zwei über einander drehbare Glasscheiben vorschlug, durch deren Centrum zwei mit dem Diamant geritzte Diameter mit dem zu messenden Winkel des Krystalls zur

Mikrokrystallometrie.

(1) Compt. rend. XXVII, 270; J. pr. Chem. XLV, 372. — (2) Pogg. Ann. XXXVII, 637. — (3) Des microscopes et de leur usage etc. Paris 1839.

Mikrokrystallometrie.

Coincidicenz gebracht werden sollen; und auch nicht von Pacini (1), welcher das Object zu drehen und zu dem Ende den Tisch des Mikroscops mit einem drehbaren, kreisförmigen und am Rande eingetheilten Aufsatz zu versehen anrieth.

C. Schmidt hat (2) nach derselben Methode, welche von Frankenheim vorgeschlagen war, die aber durch ihn in Beziehung auf mögliche Fehlerquellen u. s. w. zuerst genauer studirt wurde, eine gröfsere Anzahl krystallisirter Körper unter dem Mikroscop sorgfältig untersucht, und die Tauglichkeit jener Methode aufser Zweifel gesetzt. Interessant ist in dieser Beziehung eine von Schmidt (3) gegebene Vergleichung der Resultate seiner mikroscopischen Messungen an dem phosphorsauren Magnesia-Ammoniak mit den von Teschemacher ganz unabhängig mittelst des Reflexionsgoniometers an derselben im Guano in gröfseren Krystallen gefundenen Substanz (Teschemacher's Guanit, identisch mit dem Struvit von Ulex) erhaltenen. Dieselbe krystallisirt im rhombischen System; es ergiebt sich das Verhältnifs der Brachydiagonale zur Mikrodiagonale zur Hauptaxe

0,5441 : 1 : 0,6241 nach Schmidt,
0,5429 : 1 : 0,6233 nach Teschemacher.

Für die gewöhnlichen Messungen ohne Nutzen complicirter ist die Einrichtung, welche Leeson (4) vorgeschlagen hat; nämlich statt des Fadenkreuzes ein Rochon'sches Prisma anzuwenden, von solchen Dimensionen, dafs die beiden durch es gegebenen Bilder des Objects nicht ganz von einander getrennt sind. Ein ebener Winkel an einem Krystall wird unter dem Mikroscop gemessen, indem man durch Drehung des Oculars mit dem Prisma die beiden Bilder

(1) Nuovi Annali delle Scienze Naturali di Bologna, 1845, Novembre. — (2) Krystallonomische Untersuchungen, oder Entwurf einer allgemeinen Untersuchungsmethode der Säfte und Excrete im thierischen Organismus. Mitau u. Leipz. 1846. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXI, 323. — (4) Chem. Soc. Mem. III, 550.

des Winkels erst in der Richtung des einen, dann in der des andern Schenkels coincidiren läfst, und die Gröfse der Drehung dazwischen bestimmt.

Matthiesen (1) hat ein Instrument beschrieben, welches sowohl als Anlege- als auch als Reflexionsgoniometer dienen soll. Goniometer.

Gaudin (2) hat der Pariser Akademie Untersuchungen über die geheimsten Ursachen der Krystallformen vorgelegt. Er beschränkt sich in dieser Mittheilung auf die Betrachtung von Beispielen »sechsflächiger und zwölfflächiger bipyramidaler Moleküle und der drei daraus sich ableitenden Formen, als da sind : Rhomboëder, grades und schiefes rhombisches Prisma«. Die Anzahl und die Art der Atome scheinen nach ihm die Krystallform bedingen zu sollen; 3 Atome A geben eine gleichseitig dreieckige Basis, 2 Atome B dazu eine durchgesteckte Axe, 3 A 2 B also „*une double pyramide trièdre, c'est-à-dire un hexaèdre; alumine, sesquioxyde de fer*". Die gewöhnlichen Ausdrücke der krystallographischen Nomenclatur scheinen hier in besonderem Sinne gebraucht zu sein. Der Salpeter wird in Beziehung auf seine Krystallform (schwerlich hat Gaudin an Frankenheim's Angabe gedacht) mit dem Kalkspath und dem Quarz zusammengestellt; auch der Feldspath würde rhomboëdrisch krystallisiren, wenn er rein wäre, allein er enthält Wasser und einen Ueberschufs an Kieselerde, und er hat eine 7 Atom lange Axe, welche ihm nicht erlaubt, als grades rhombisches Prisma zu krystallisiren. Wenn die Leser diese Proben der Gaudin'schen Theorie nicht verstehen, so müssen auch sie sich gedulden, bis Gaudin das Ganze seines Systems herausgegeben hat, auf welches er verweist, „*afin d'être mieux compris*". Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Delafosse (3) hat die Abhängigkeit der Krystallform von der chemischen Zusammensetzung gleichfalls

(1) Compt. rend. XXIV, 781. — (2) Compt. rend. XXV, 664. — (3) Compt. rend. XXVI, 90.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

untersucht; auch von seiner Abhandlung ist bisher nur ein Auszug bekannt geworden. Die Bestandtheile einer chemischen Verbindung bilden nach ihm zum Theil den Kern, zum Theil die Hülle eines Krystallmoleküls, und die Form desselben hängt zusammen mit der Anzahl der Kernatome und der Hüllenatome. Im regulären Systeme kommen einfache (holoëdrische) Formen vor mit 6, 8, 12, 24 und 48 Flächen; der Alaun krystallisirt regulär und enthält 24 Atome Wasser, welche Hüllenatome sind, so daſs jedes Atom einer Fläche des Krystallmoleküls entspricht. Bei den Substanzen, welche auch tetraëdrische Flächen zeigen, wird plötzlich die Flächenzahl, nicht einer einfachen Form, sondern einer Combination, mit der Zahl der supponirten Hüllenatome verglichen; den vorgenannten Zahlen sei für sie immer 4 zuzuaddiren. In ähnlicher Weise faſst Delafosse die Krystallform quadratischer und hexagonaler Krystalle auf, und verspricht, in einer Fortsetzung das so erlangte Wissen zur Erkenntniſs der kieselhaltigen Mineralien anzuwenden; doch sei diese Anwendung nur dann möglich, wenn man der Kieselerde die Formel Si O gebe, und wenn man die Formeln der Silicate nicht, wie bisher oft geschehen, Doppelverbindungen ausdrücken lasse, d. h. die Kieselerde nicht unter die Alaunerde und die andern Basen (von der Formel Me O natürlich) theile. Diese Schluſsfolgerung, und die Erinnerung an den oktaëdrischen Borax, welcher mit 5 Atomen Wasser krystallisirt, geben Anhaltspunkte genug ab, Delafosse's Ansichten würdigen zu lassen. Das Grundprincip derselben hat übrigens Baudrimont (1) für sich in Anspruch genommen, ohne jedoch sich Delafosse's Ausführung desselben ganz anzuschlieſsen; Delafosse (2) hat die Prioritätsreclamation beantwortet.

Die Differenzen in den Analysen für Körper, welche nach den naturhistorischen Eigenschaften und namentlich

(1) Compt. rend. XXVI, 209. — (2) Compt. rend. XXVI, 335.

nach der Krystallform als zu Einer Species, z. B. dem Epidot, gehörig zu betrachten sind, und das Statthaben ähnlicher Krystallformen bei Oxyden und Schwefelverbindungen, welchen nach den jetzt noch ziemlich allgemein angenommenen Ansichten sehr verschiedene chemische Formeln angehören, sucht Laurent (1) durch Anwendung seiner Ansicht wegzuräumen, dafs Oxyde, welche man jetzt als Me_2O_3 zusammengesetzt betrachtet, gleichfalls als aus gleichviel Atomen beider Bestandtheile bestehend anzusehen seien, und die anderen so zusammengesetzten Oxyde (Me O) in wechselnden Verhältnissen ohne Aenderung der Krystallform vertreten können. Er giebt z. B. dem Eisenoxyd eine entsprechende Zusammensetzung wie dem Eisenoxydul, betrachtet ersteres als bestehend aus 1 Atom Sauerstoff auf 1 Atom eines Eisens von anderem Atomgewicht, als das in dem Eisenoxydul enthaltene Eisen hat. Ebenso verfährt er bezüglich der Schwefelverbindungen. Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Pasteur (2) hat Untersuchungen über die Abhängigkeit angestellt, welche zwischen der Krystallform, der chemischen Zusammensetzung und der Richtung der Circularpolarisation bestehen können. Er macht darauf aufmerksam, dafs an allen weinsauren Salzen (neutralen, sauren und Doppelsalzen) sich Flächen von annähernd derselben Neigung zu einander vorfinden; alle weinsauren Salze seien um Eine Richtung herum annähernd gleich ausgebildet, und nur an den Enden dieser Richtung zeigen die verschiedenen Salze verschiedene Flächen und verschiedene Begrenzung überhaupt. Die traubensauren Salze schliefsen sich den weinsauren in dieser Beziehung ganz an. Es scheint für alle diese Salze der gleichartig zusammengesetzte Bestandtheil in ihnen das prismatische Mittelstück des Krystallmoleküls zu bilden, der verschiedene Gehalt an

(1) Compt. rend. XXVII, 134; Pharm. Centr. 1848, 679. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 442; der Ausz. Compt. rend. XXVI, 585; Instit. 1848, 157, wird vervollständigt durch den Bericht von Regnault, Balard, Dumas und Biot, Compt. rend. XXVII, 401; Instit. 1848, 334.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Basen oder Krystallwasser sich an den Enden des Krystallmoleküls zu befinden und diese verschieden ausgebildet sein zu lassen. Pasteur weist weiter an den weinsauren Salzen hemiëdrische Ausbildung nach; es könne diese bald an den einen, bald an den andern gleichnamigen Begrenzungselementen der Krystalle sich zeigen, so dafs hemiëdrisch ausgebildete Krystalle der einen Art das Spiegelbild von hemiëdrisch ausgebildeten Krystallen der andern Art sind; er unterscheidet die eine von der andern Art als links und rechts hemiëdrisch. Bei den weinsauren Salzen finde nur Hemiëdrie in dem Einen Sinne statt, und alle drehen in Auflösung die Polarisationsebene in derselben Richtung. Unter den verschiedenen Krystallen, die aus einer Lösung von gewöhnlichem traubensaurem Natron-Ammoniak (welche die Polarisationsebene nach Mitscherlich nicht dreht) anschiefsen, seien einige links, andere rechts hemiëdrisch; beide durch Auslesen getrennt, geben Auflösungen, welche die Polarisationsebene drehen, die links hemiëdrischen in der einen, die rechts hemiëdrischen in der entgegengesetzten Richtung. Diese zwei verschiedenen Arten von Krystallen geben durch Behandlung mit Natron ein einfaches Natronsalz, welches die Polarisationsebene links oder rechts dreht, je nachdem das Doppelsalz, welches zur Darstellung diente, das eine oder das andere bewirkte; die Säure, welche aus dem einen oder dem andern Doppelsalz dargestellt werden kann, zeigt ebenfalls Drehungsvermögen in dem einen oder dem andern Sinn. In der gewöhnlichen Traubensäure der Chemiker, welche die Polarisationsebene nicht dreht, seien also zwei Säuren von entgegengesetztem Drehungsvermögen vorhanden, deren eine wahrscheinlich Weinsäure sei. — Uebrigens seien wohl alle circulär polarisirenden Substanzen hemiëdrisch; für den Zucker ist dies in der That der Fall.

Pasteur's Arbeiten gaben Laurent (1) Gelegenheit, an einige von ihm früher geäufserte Ansichten zu erinnern,

(1) Compt. rend. XXVI, 632; J. pharm. [3] XIV, 209.

welche die Zustimmung der Naturforscher nicht erhielten. Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.
Er beharrt dabei, dafs 1) ein Körper zwei verschiedene aber sich ähnliche Formen besitzen, und unter geringfügigen Einflüssen aus der einen in die andere übergehen könne; — dafs 2) zwei verschiedene, aber analog zusammengesetzte, Körper isomorph sein können, wenn selbst ihre Krystalle verschiedenen Systemen angehören; d. h. ein Würfel könne mit einem Rhomboëder dessen Kanten nahe 90° messen, ein hexagonales Prisma mit einem rhombischen von nahe 120° Kantenwinkel isomorph sein; — dafs 3) Körper, welche einer und derselben Reihe chemischer Verbindungen angehören aber nicht analoge Zusammensetzung (nicht dieselbe Anzahl elementarer Atome in ihren Formeln) besitzen, ganz oder theilweise isomorph, oder hemimorph, sein können. (Hemimorph heifst bei Laurent gleichgestaltet in Einer Richtung, ungleichgestaltet nach andern Richtungen).

Die Behauptung 1) soll durch die Beobachtungen von Pasteur bestätigt sein; wir werden diese unten (Seite 35) betrachten. — Die Behauptung 2) hat zur Grundlage die Beschränkung der Betrachtung der Krystallform auf die ungefähre Form und die Winkel, und die gänzliche Vernachlässigung der Betrachtung, nach welchem Symmetriegesetz die Form gebildet ist, d. h. des Krystallsystems; die meisten Krystallographen würden in dem von Laurent beispielsweise angeführten Fall (die würfelförmige Substanz A sei mit der rhomboëdrischen B isomorph) wohl richtiger sagen, die Substanz A krystallisire als Rhomboëder, dessen Kanten zufällig nicht merklich von 90° differiren. — Die Behauptung 3) sei durch Pasteur's Beobachtungen an den weinsauren Salzen (Seite 31) bestätigt. Es kommt hier Alles auf die Auffassung des Begriffs Isomorphismus an; die ursprüngliche ist : Gleiche oder ähnliche Form bei analoger Zusammensetzung, die Laurent'sche scheint zu sein : Gleiche oder ähnliche Form bei irgend etwas ähnlichem (dafs z. B. nur dieselbe Säure

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

in mehreren Salzen enthalten ist) in der Zusammensetzung; letztere Auffassung ist sehr vag. Als neuen Beweis für die Richtigkeit der Behauptung 3) führt Laurent übrigens noch an, dafs essigsaures Kupferoxyd und buttersaures Kupferoxyd übereinstimmende Krystallgestalt zeigen (an dem letztern wurde nur die Combination ∞ P . o P des monoklinometrischen Systems beobachtet), ungeachtet ersteres Salz 1, letzteres 2 Atome Krystallwasser enthalte. Aber nach Lies (1) enthält auch letzteres nur 1 Atom Krystallwasser.

Endlich bespricht Laurent noch, wie für die übereinstimmende Krystallform des salpetersauren Natrons und des Kalkspaths sich auch eine Analogie in der Zusammensetzung construiren lasse (was übrigens schon Schaffgotsch (2) gezeigt hat), und dafs für die Formeln $N\ Na\ O_6$ und $C_2\ Ca_2\ O_6$ sich die specifischen Volume beider Salze nahe übereinstimmend ergeben (was übrigens schon H. Kopp (3) gezeigt hat).

Nicklès (4) hat gleichfalls einige Beispiele hervorgehoben, wo das gleichartige in der Zusammensetzung sich in gleichartiger Ausbildung der Form in Einer Richtung, das ungleichartige in der Zusammensetzung sich in der ungleichartigen Ausbildung an den Enden dieser Richtung zeige. Als hemimorph im Laurent'schen Sinn des Worts betrachtet er den ameisensauren Baryt (wasserfrei), den essigsauren (enthält 3) und den metacetonsauren (enthält 1 Atom Wasser) Baryt; ersteres Salz krystallisirt zwar rhombisch und die beiden andern monoklinometrisch, aber an allen dreien finden sich prismatische Flächen, welche nahe unter demselben Winkel zu einander geneigt sind (für den essigsauren Baryt mit 3 Atomen Wasser weichen übrigens Nicklès' Angaben von denen Brooke's ab). Das gleichartige in der Zusammensetzung ist hier, dafs die

(1) Compt. rend. XXVII, 321. — (2) Pogg. Ann. XLVIII, 335. — (3) Pogg. Ann. LIII, 458. — (4) Compt. rend. XXVII, 611; Instit. 1848, 390.

verschiedenen Säuren dieser Salze in Eine Reihe gehören. Als hemimorph betrachtet Nicklès auch das chlorsaure und das überchlorsaure Kali (auch diese krystallisiren in verschiedenen Systemen).

Mehrere Naturforscher haben sich bemüht, die wesentlich verschiednen Formen, welche einer und derselben chemischen Zusammensetzung angehören können, auf einander zurückzuführen oder eine bestimmte Beziehung zwischen ihnen darzuthun; so geschah dies namentlich in früherer Zeit für den Kalkspath und den Arragonit, später (1824) durch Kupffer (1) für den rhombischen und den monoklinometrischen Schwefel. Eine gröfsere Anzahl dimorpher Substanzen hat unter diesem Gesichtspunkt Pasteur (2) untersucht. Er glaubt zeigen zu können, dafs der Dimorphismus nur eine anscheinende Anomalie in Beziehung auf die Krystallisationsgesetze sei. In den verschiednen Modificationen einer dimorphen Substanz sei mehr das Symmetriegesetz als die Grundform verschieden; vielmehr lassen sich nach ihm in ihnen Grundformen von nahe übereinstimmenden oder in einfachen Verhältnissen zu einander stehenden Dimensionen nachweisen. Er sucht dies zuerst für den Schwefel darzuthun, welcher monoklinometrisch krystallisirend ein Prisma zeigt, in welchem die Seitenflächen unter 90° 32′ und 89° 28′, die Endflächen zu den Seitenflächen unter 94° 6′ und 85° 54′ geneigt sind, während an dem rectangulären Prisma des rhombischen Systems, welchem die andere Modification des Schwefels angehört, alle Winkel = 90° sind. An dem monoklinometrischen und an dem rhombischen Schwefel kommen weiter Flächen vor, welche gegen die Endflächen unter nahe denselben Winkeln geneigt sind. Pasteur schliefst, die Grundform des Schwefels sei in beiden Modificationen nahe dieselbe, und defshalb seien die Neigungswinkel be- Dimorphismus.

(1) Pogg. Ann. II, 423. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 267; im Ausz. Compt. rend. XXVI, 353; J. pharm. [3] XII, 453; Instit. 1848, 94.

3*

Dimorphismus. stimmter Flächen zu einander auch nahe dieselben, möge nun der Schwefel nach dem Symmetriegesetz des rhombischen oder des monoklinometrischen Systems ausgebildet sein. — In ähnlicher Weise betrachtet Pasteur die andern dimorphen Substanzen. Mehrere von ihm angegebene Beziehungen sind recht interessant, aber ein allgemeines Gesetz oder auch nur eine Bestätigung seiner Ansicht geht aus seiner Arbeit nicht hervor. Da es ihm auf Winkeldifferenzen von 3 bis 4° in den Grundformen der verschiednen Modificationen nicht ankommt, so läfst sich auf Grund des Gesetzes der Axenveränderungen nach einfachen Verhältnissen jede Form jedes Systems mit jeder andern innerhalb dieser Grenzen vergleichbar machen, namentlich wenn man auch noch gar so ungleichartige Formen wie ein schiefes rhombisches Prisma und das gerade rectanguläre Prisma (welches letztere für alle Substanzen aus dem rhombischen System gleichartig, also für gar keine einzelne charakteristisch ist) für vergleichbar hält. Pasteur's Ansicht, der Dimorphismus beruhe mehr im Symmetriegesetz als in den Dimensionen der Grundform, steht aufserdem im Widerspruch mit der Thatsache, dafs die verschiednen Modificationen einer dimorphen Substanz demselben Krystallsystem angehören können. Diesen Widerspruch sucht er durch die Behauptung zu beseitigen, solche Modificationen seien nicht dimorph, sondern isomer. Aber dadurch kommt er mit sich selbst in Widerspruch, da er von vornherein die dimorphen Körper allgemein als eine Klasse isomerer Körper betrachtet, und diese Confusion wird dadurch nicht aufgehoben, dafs er später die dimorphen Substanzen als solche bezeichnet, bei welchen das Molecular-Arrangement nur wenig verschieden sei. — Wie willkürlich die Vergleichungen übrigens sind, wie sie Pasteur angestellt hat, ergiebt sich noch daraus, dafs Kupffer (dessen Arbeit Pasteur nicht gekannt zu haben scheint) die zwei Formen des Schwefels ganz anders gestellt mit einander vergleicht, und eine viel gröfsere Uebereinstim-

mung der Winkel findet. — Gegen Pasteur's Resultate spricht auch noch Folgendes : Schwefelsaures Nickeloxydul ($NiO, SO_3 + 7 HO$) krystallisirt quadratisch und rhombisch, im letztern Fall in Prismen, welche nahe rechtwinklig sind. Dem nahe quadratischen Querschnitt dieser Prismen entspricht nach Pasteur der quadratische der andern Modification; die Hauptaxe der quadratischen betrachtet er als der Hauptaxe der rhombischen Modification entsprechend. Man sollte hiernach glauben, wenn ein rhombischer Krystall unter Beibehaltung seiner äufseren Umrisse in ein Aggregat quadratischer Krystalle übergehe, müsse die Hauptaxe der letztern der Hauptaxe des erstern parallel sein. Wenn der Uebergang langsam erfolgt, sieht man deutlich das Gegentheil; die Hauptaxe der quadratischen Formen steht rechtwinklig zu der der rhombischen Form. — Pasteur kündigt übrigens im Eingang seiner Arbeit noch an, es solle diese die Möglichkeit zeigen, *a priori* zu bestimmen, welche Körper des Dimorphismus fähig sind und welches der allgemeine Charakter für die andere Form dieser Körper sein werde. Diese Möglichkeit leuchtet aus dieser Arbeit kaum schwach hervor. Dimorphismus.

Hinsichtlich Scheerer's Ansichten über polymere Isomorphie und Hermann's Ansichten über Heteromerie, welche beide ausschliefslich aus der Mineralogie entlehnte Beispiele zur Grundlage haben, vergl. den mineralogischen Bericht. Polymere und heteromere Isomorphie.

G. Rose (1) hat Versuche bekannt gemacht über die Fehler, welche in der Bestimmung des specifischen Gewichts der Körper entstehen, wenn man dieselben in dem Specifisches Gewicht. Bestimmung desselben bei festen Körpern.

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 1; LXXV, 403; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 159; Pharm. Centr. 1848, 91.

Bestimmung des spec. Gew. bei festen Körpern.

Zustande der feinsten Vertheilung wägt. Sie erstrecken sich auf Gold, Silber, Platin und schwefelsauren Baryt. Das spec. Gewicht fand er für Gold nach dem Schmelzen für sich 19,30 bis 19,34, nach dem Schmelzen unter kohlensaurem Natron 19,32 bis 19,33, unter Borax 19,33 bis 19,34, unter Chlornatrium 19,30 (die Bestimmungen gelten für 17°,5), Unter einem Prägestock zusammengedrückt, zeigt das Gold das spec. Gewicht 19,31 bis 19,34. Mit Eisenvitriol gefälltes fein vertheiltes Gold zeigte 19,55 bis 20,72, mit Oxalsäure gefälltes 19,49. Geschmolzenes Silber zeigte 10,53, zusammengedrücktes 10,57, aus der salpetersauren Auflösung durch Eisenvitriol gefälltes 10,56 bis 10,62. Durch Erhitzen des Oxyds erhaltenes fein vertheiltes Platin zeigte sogar 26,14, während das des compacten zwischen 21 und 22 liegt. Spätere Versuche mit Platinmohr, welcher auf verschiedene Weise bereitet war, ergaben indefs das spec. Gewicht zwischen 16,63 und 22,89, einmal sogar nur 14,89. Das spec. Gewicht des schwefelsauren Baryts in natürlichen durchsichtigen Krystallen fand Rose 4,48 bis 4,49, das des Niederschlags aus salzsaurem Baryt mit Schwefelsäure 4,53. Rose folgert, dafs das spec. Gewicht bei der Bestimmung an einem Körper in fein vertheiltem Zustand höher ausfällt, als an demselben im compacteren Zustand gröfserer Krystalle oder derber Massen; dafs es sich um so höher ergebe, je feiner die Vertheilung sei; dafs dieses beruhe auf der Verdichtung von Wasser an der Oberfläche des Körpers, welche letztere um so gröfser ist, je feiner der Körper vertheilt ist.

Osann (1) hat in Beziehung hierauf an frühere Versuche von ihm (2) erinnert, wobei er für Platin ein um so kleineres, für Glas ein um so gröfseres spec. Gewicht fand, eine je gröfsere Quantität er zu der Bestimmung anwandte, und will dieses davon ableiten, dafs das Glas zum Wasser

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 605; Pharm. Centr. 1848, 330. — (2) Pogg. Ann. XI; Kastner's Arch. II, 58.

Adhäsion habe und es an sich verdichte, das Platin (mit fettiger Oberfläche) aber das Entgegengesètzte thue.

Bestimmung des spec. Gew. bei festen Körpern.

Grassi (1) theilt mehrere Bestimmungen des spec. Gewichts mit, welche mittelst Regnault's Volumenometer erhalten wurden. Es wurde gefunden für

Salpeter in grofsen Krystall.	2,109	Kartoffelmehl	1,502
" " kleinen "	2,143	Stärkmehl	1,529
" geschmolzen	2,132	Eichenholz, getrocknet	1,505
Kochsalz, getrocknet	2,142	Baumwolle	1,949
Steinsalz	2,207	Wolle	1,614
Kanonenpulver	2,085	Garn	1,792
Musketenpulver	2,189	Schwamm	1,921

H. Rose hat die Aenderungen untersucht, welche in der Dichtigkeit der Niob-, Pelop- und Tantalsäure und der Thonerde sich zeigen, wenn diese Körper verschieden hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Vergl. bei den einzelnen Substanzen.

Bestimmung des spec. Gew. bei Flüssigkeiten. Hydrometer.

Alexander (2) hat einen neuen Vorschlag gemacht, zur Bestimmung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten ein lange bekannte Princip anzuwenden. Zwei parallele Glasröhren, die mit einer Theilung versehen sind, communiciren oben unter sich und mit einer kleinen Luftpumpe; die eine Glasröhre wird in Wasser, die andere in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht, die Luft in den Röhren mittelst der Luftpumpe etwas verdünnt, die Höhen bestimmt, bis zu welchen sich das Wasser und die andere Flüssigkeit erheben, und durch Vergleichung dieser Höhen das Verhältnifs der spec. Gewichte gefunden. Den wie eben angegeben eingerichteten Apparat nennt Alexander *Hydrometer*, und empfiehlt ihn für Fälle der gewöhnlichen Praxis, in welcher er aber schwerlich Eingang finden wird.

Bestimmung des spec. Gew. bei Gasen.

R. F. Marchand (3) hat das spec. Gewicht mehrerer Gase nach einer neuen Methode bestimmt. Er füllt einen grofsen Glasballon (immer bei derselben Temperatur

(1) J. pharm. [3] XI, 184. — (2) Pogg. Ann. LXX, 137; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 153. — (3) J. pr. Chem. XLIV, 38; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 202.

Bestimmung des spec. Gew. bei Gasen. und unter demselben Druck) mit einem Gas, und verdrängt dasselbe dann mittelst eines andern Gases, wobei das erstere durch geeignete Absorptionsmittel aufgenommen wird, welche das letztere (verdrängende) Gas nicht aufnehmen; aus der Gewichtszunahme der Absorptionsmittel läfst sich das Gewicht des im Ballon befindlich gewesenen ersteren Gases ermitteln. Werden solche Versuche für mehrere Gase mit Benutzung desselben Ballons angestellt, so erhält man die Gewichte gleicher Volume von ihnen und also das Verhältnifs ihrer spec. Gewichte. Sauerstoff liefs er z. B. durch Kohlensäure verdrängen und von Kupfer oder Phosphor absorbiren, Kohlensäure durch atmosphärische Luft verdrängen und durch Kali absorbiren u. s. w. Das spec. Gewicht des Sauerstoffs = 1 gesetzt, fand er als Mittelresultat mehrerer gut stimmender Versuche das der Kohlensäure = 1,3825 und 1,3819, das des Kohlenoxyds = 0,87563, das der schwefligen Säure = 2,04116.

Beziehungen zwisch. Zusammensetzung u. spec. Gew. Bei Gasen. Hunt (1) hat seine Ansichten über die Ursachen mitgetheilt, wefshalb Schwefel ein dreifach, Stickstoff ein halb so grofses specifisches Gewicht im gasförmigen Zustand hat, als diese Körper haben sollten, wenn aequivalente Gewichtsmengen Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff im Gaszustand gleiche Volume einnähmen. Nach ihm ist der uns bekannte Schwefel S_3, und gehört in denselben Typus wie Ozon (O_3) und schweflige Säure (SO_2). Elementarer Stickstoff sei uns unbekannt; was man aus der Luft durch Wegnahme des Sauerstoffs erhalte, sei NN, ein Amid (soll wohl Nitryl heifsen). — —

Spec. Volum fester Körper. Filhol (2) hat den ersten Theil eigner Studien über den Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht, der Krystallform und dem spec. Gewicht veröffentlicht. Dieser enthält Bemerkungen über die früheren hierher gehörigen Arbeiten Anderer (welche Filhol unvollständig studirt zu haben scheint) und eigne Bestimmungen und Ansichten.

(1) Sill. Am. J. [2] VI, 170. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXI, 415; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 155.

Spec. Volum fester Körper.

Ueber die Art und Weise, wie er die spec. Gewichte bestimmte, theilt Filhol Nichts mit; für einige Substanzen wäre indefs genauere Angabe der Methode sehr am Platz gewesen. Er giebt folgende Bestimmungen:

JO_5	4,250	KJ	3,056	KO, SO^3	2,625	KO, HO	2,044
AsO_3	3,884	NaJ	3,450	NaO, SO_3	2,629	NaO, HO	2,130
AsO_5	4,250	BaJ	4,917	SrO, SO_3	3,770	BaO, HO	4,495
		PbJ	6,384	CaO, SO_3	3,102	SrO, HO	3,625
BaO	5,456	HgJ	6,250	MgO, SO_3	2,628	BaO, 9 HO	1,656
SrO	4,611	AgJ	5,500	ZnO, SO_3	3,400	SrO, 9 HO	1,396
CaO	3,180			CuO, SO_3	3,530	ZnO, HO	3,053
ZnO	5,612	KS	2,130	FeO, SO_3	2,841	CaO, HO	2,078
PbO	9,361	NaS	2,471	AgO, SO_3	5,410	BaCl + 2 HO	2,664
CuO	6,322	KO, CO_2	2,267	PbO, SO_3	6,300	SrCl + 6 HO	1,603
Al_2O_3	4,154	NaO, CO_2	2,509			CaCl + 6 HO	1,635
		BaO, CO_2	4,565	NaO, SO_3 + 10 HO	1,520	MgCl + 6 HO	1,558
KCl	1,994			CaO, SO_3 + 2 HO	2,331	FeCl + 4 HO	1,926
NaCl	2,240	NaO, NO_5	2,260	MgO, SO_3 + 7 HO	1,751		
BaCl	3,750	BaO, NO_5	3,200	FeO, SO_3 + 7 HO	1,904	SrO, NO_5 + 5 HO	2,113
SrCl	2,960	SrO, NO_5	2,857	ZnO, SO_3 + 7 HO	2,036	CaO, NO_5 + 4 HO	1,780
CaCl	2,240	CaO, NO_5	2,240	CuO, SO_3 + 5 HO	2,286	NaO, 2 BO_3	2,367
FeCl	2,528	PbO, NO_5	4,581	Al_2O_3, 3 SO_3 + 18 HO?	1,569	NaO, 2 BO_3 + 10 HO	1,692

Filhol findet, dafs nach den von H. Kopp für das Baryum und Strontium und den Sauerstoff in Verbindungen angenommenen specifischen Volumen sich die spec. Volume des Baryts und des Strontians übereinstimmend mit den Resultaten berechnen, welche ihm die directe Beobachtung ergab; er meint, irrthümlich, damit bewiesen zu haben, dafs Baryum und Strontium mit ihrem ursprünglichen spec. Volum in Verbindungen eingehen. — Um zu zeigen, dafs für diejenigen Salze schwerer Metalle, in deren Oxyd für den Sauerstoff dasselbe specifische Volum anzunehmen ist, sich das specifische Volum eben so einfach nach der Sauerstoff- als nach der Wasserstoffsäuren-Theorie erklären läfst (was nie bezweifelt wurde), giebt er 31 empirische Beweise in ausführlicher Rechnung für die mathematische Wahrheit, dafs $(A + B) + C = A + (B + C)$. — Filhol selbst kehrt zu der Betrachtungsweise zurück, welche die neueren Arbeiten bei Seite gelegt haben : das specifische Gewicht einer chemischen Verbindung (D), für welche das specifische Gewicht beider Bestandtheile bekannt ist, mit dem

Spec. Volum fester Körper. eines Gemenges aus denselben Bestandtheilen in denselben Verhältnissen (△) zu vergleichen. Condensationscoëfficient (was sonst $\frac{D}{\triangle}$ bedeutete) nennt er die Gröfse $\frac{D-\triangle}{D}$ (für verschiedene Verbindungen ergiebt sich natürlich der Condensationscoëfficient in Einem Sinne genommen gleich, wenn er es im andern ist). Wie schon Andere vor ihm, findet auch Filhol den Condensationscoëfficienten bei analogen Verbindungen manchmal gleich und manchmal sehr verschieden, und er bemerkt, dafs, wenn man ihn erst bei zwei Verbindungen gleich gefunden hat, das specifische Gewicht der einen Verbindung mittelst des für die andere Verbindung ermittelten Condensationscoefficienten (»*a priori*« nennt er diefs) berechnet werden könne. Doch findet er auch, und mit Recht, die Condensationscoëfficienten zu selten gleich, als dafs sich darauf ein allgemeines Gesetz gründen liefse.

Spec. Volum der wasserhaltigen Salze. Ueber das specifische Volum wasserhaltiger Salze, und den Zusammenhang desselben mit den specifischen Volumen der Bestandtheile, haben Joule und Playfair (1) eine Abhandlung publicirt. Schon früher hatten sie die Behauptung aufgestellt, und an Beobachtungen zu rechtfertigen gesucht, dafs bei der Auflösung von Salzen, welche vieles Krystallwasser enthalten, der neben dem Wasser darin enthaltene Bestandtheil in der Auflösung gar keinen Raum einnehme, und dafs die wasserhaltigen Salze im festen Zustand den Raum einnehmen, welchen das in ihnen enthaltene Wasser einnimmt, als dessen spec. Gewicht aber in einigen Salzen das des Eises 0,9184 (oder das spec. Volum 9,8, immer bezogen auf Atomgewichte für H = 1), in andern Salzen 0,8163 (oder das spec. Vol. 11,025) anzunehmen sei. Die specifischen Volume seien Multipla der Zahl 1,225, auf welche, als Volumeinheit, in dem Folgenden sich bezogen werden wird.

Ihre Behauptungen sind mit Zweifel aufgenommen

(1) Chem. Soc. Qu. J. I, 139.

worden. Sie wollen in dieser Abhandlung die Richtigkeit derselben für einige Salze beweisen, namentlich dafs in diesen das Wasser mit dem Volum des Eises enthalten sei; aber auch diese neue Beweisführung läfst mächtige Zweifel zu. Spec. Volum der wasserhaltigen Salze.

Sie zeigen für fünf Salze, $NaO, CO_2 + 10 HO$; $2 NaO, HO, PO_5 + 24 HO$; $3 NaO, PO_5 + 24 HO$; $2 NaO, HO, AsO_5 + 24 HO$ und $3 NaO, AsO_5 + 24 HO$, dafs das aus den directen Dichtigkeitsbeobachtungen abgeleitete specifische Volum fast genau durch die Zahl gegeben wird, welche durch Multiplication der Anzahl der Atome Krystallwasser mit 9,8 (dem spec. Volum des Eises) erhalten wird. Sie schliefsen, dafs hier der Raum nur erfüllt werde von dem festen Wasser, und die andern Bestandtheile keinen Raum einnehmen. Gleiches finden sie für Rohrzucker und Milchzucker; der Kohlenstoff sei hier räumlich verschwunden.

Dieses (theoretisch unbegreifliche) Resultat ist bei andern Salzen nicht nachzuweisen, z. B. bei den schwefelsauren; bei den wasserhaltigen schwefelsauren Salzen von CaO, ZnO, MgO, FeO, NiO, NaO, $Al_2 O_3$, bei dem Borax und bei dem pyrophosphorsauren Natron soll keineswegs alles, was nicht Wasser ist, dem Raum nach annihilirt sein, sondern nur die Säure. Die Basis erfüllt hier denselben Raum, wie im isolirten Zustand, das Wasser denselben, wie wenn es Eis wäre; beide zusammen nehmen das ganze Volum des Salzes ein, so dafs die Säure darauf verzichten mufs, irgend welchen Raum einzunehmen *(the acid has ceased to occupy space)*. Bei dem schwefelsauren Nickeloxydul bewährt sich diese theoretische Anschauung auch, wenn man (wie es Playfair und Joule thun) ihm 6 Atome Wasser giebt; es rechnet sich dann genau das spec. Gewicht heraus, welches für das 7 Atome Wasser enthaltende (mit dem Zinkvitriol isomorphe) bestimmt worden ist, und letztere Bestimmung wird als Bestätigung der ersteren Rechnung angeführt.

Spec. Volum der wasserhaltigen Salze.

Dasselbe gilt für die Alaune, wo die 24 Atome Krystallwasser, als Eis betrachtet, und die Basen (deren spec. Vol. zum Theil anders angenommen ist, als es directe Beobachtungen ausweisen, weil in den Alaunen ungeglühte Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. enthalten sei, und nicht geglühte) allen Raum einnehmen, die 4 Atome Schwefelsäure aber gar keinen.

Ganz anders ist es mit den Doppelsalzen, welche aus 1 Atom schwefelsauren Zinkoxyds oder eines isomorphen Oxyds, 1 Atom schwefelsauren Alkalis und 6 Atomen Wasser zusammengesetzt sind. Die Raumerfüllung soll in ihnen bewirkt werden durch 6 Atome Wasser als Eis, 1 Atom schwefelsaures Alkali, und die Basis des andern schwefelsauren Salzes; die Säure des letztern hat aufgehört, Raum zu erfüllen. Vorläufig mag hierzu nur bemerkt werden, dafs nach den von Playfair und Joule angenommenen Zahlen es auch umgekehrt sein kann, nämlich dafs die Schwefelsäure des schwefelsauren Alkalis der Raumerfüllung verlustig geht, und die des anderen Salzes nicht; beide Hypothesen führen ganz zu demselben Resultat.

Die Verfasser dieser Abhandlung sind anerkannte Forscher, aber das hebt die Unbegreiflichkeit nicht auf, dafs in dem phosphorsauren Natron, welches wir vor uns sehen, es nur das Wasser sein soll, welches den Raum erfüllt, *neither acid nor base occupy space.* Wie durch Zauberei kommen die letztern erst bei dem Erhitzen räumlich zum Vorschein. — Säure und Basis nehmen hier keinen Raum ein, *weil* die Annahme, das Wasser sei hier mit dem spec. Volum des Eises vorhanden, gemacht worden ist, und nach ihr für Säure und Basis Nichts übrig bleibt. Jene Katze wurde von ihrem Herrn vermifst, obgleich er sie unter Händen hielt, *weil* er die Annahme gemacht hatte, sie habe das Fleisch gefressen. An diese merkwürdige Begebenheit wird man sehr oft in den Naturwissenschaften erinnert. Ein Mann supponirte, seine Katze habe Fleisch gefressen; er wog sie, und da sie grade so viel wog als

das abhanden gekommene Fleisch, sagte er verwundert: »hier ist mein Fleisch; wo bleibt meine Katze?« Spec. Volum der wasserhaltigen Salze.

Es ist sehr leicht möglich, dafs die Uebereinstimmungen, welche Playfair und Joule fanden, auf irgend einer Gesetzmäfsigkeit beruhen, aber der Ausdruck, den sie dafür geben, ist unzulässig. Sie finden ihn dadurch bestätigt, dafs er das beobachtete specifische Volum mehrerer Substanzen ziemlich genau mit der Beobachtung stimmend giebt. Hier mufs noch erinnert werden, dafs sie oft als mehrere einzelne Bestätigungen ansehen, was eigentlich zusammen nur Eine ist. Körper mit analoger Formel, welche gleiches oder nahe gleiches specifisches Volum haben und deren entsprechenden Bestandtheilen gleiches spec. Volum zugeschrieben wird, geben nicht eben so viel Beweise für die Richtigkeit einer Annahme ab, sondern alle zusammen nur Einen (denn wenn die Annahme für einen dieser Körper pafst, so *mufs* sie, gleich viel ob richtig oder unrichtig, auch für alle andern passen), oder gar keinen, falls die Annahme nur für einen solchen Körper, nicht für einen mit ganz anderer Formel und anderem spec. Volum, gemacht wurde.

Die Verfasser machen noch auf einige andere Regelmäfsigkeiten aufmerksam. Wie oben angegeben, betrachten sie 1,225 als die Zahl, deren Multipla die spec. Volume der Körper sind; die Zahl der Volumeinheiten, die sie einem Körper zuschreiben, erhält man mittelst Division seines spec. Volums durch 1,225. Sie finden nun, dafs die schwefelsauren Salze aus der Magnesiareihe so viel Atome Krystallisationswasser (im Gegensatz zum Constitutionswasser; die Verfasser bezeichnen indefs ersteres durch letzteres) enthalten, als die Basis des Salzes Volumeinheiten hat; die phosphorsauren und die arseniksauren Salze aber so viel, als die Säure Volumeinheiten hat. Doch sei dies wohl nur zufällig.

Spec. Volum ähnlich gestalteter Körper.

Gerhardt (1) hat eine Zusammenstellung von Mineralien gegeben, welche nach ihm in Reguläroktaëdern krystallisiren, und welchen nach gewöhnlichen Ansichten die verschiedenartigsten Formeln angehören (Mineralien aus der Gruppe des Spinells, Martit, Titaneisen, Periklas, Perowskit, Braunit). Wenn man die Formeln aller dieser Mineralien so schreibe, dafs auf 1 Aequiv. Sauerstoff 1 Aequiv. Metall irgend einer Art komme (die Aequivalentgewichte der verschiedenen Metalle müssen natürlich dann zum Theil anders genommen werden, als gewöhnlich geschieht), so ergebe sich für alle nahe gleiches spec. Volum. Das Resultat mufs um so mehr auffallen, da mit regulär krystallisirenden Substanzen auch eine quadratische (Braunit, weil die Form desselben von einem Reguläroktaëder nur wenig abweiche) und rhomboëdrisch krystallisirende (Titaneisen zum Theil) zusammengestellt, und ganz irrige Zusammensetzungen (für den Chromeisenstein von St. Domingo und den Periklas z. B.) zu Grunde gelegt sind.

Ueber die Condensation des Wassers in Mischung mit Säuren.

Naumann (2) hat eine Abhandlung über die Condensation der Wasseratome in den wasserhaltigen Säuren veröffentlicht. Folgendes Resultat hält er für wahrscheinlich: Wenn sich eine (hypothetisch wasserfreie) Säure, welche n Atome Sauerstoff enthält, mit Wasser verbindet, so sei die Condensationsgröfse c (um welche das spec. Volum des Wassers in der Mischung kleiner ist, als das des Wassers im isolirten Zustand) jedes neu hinzutretenden Wasseratomes, mit Ausnahme des n ten, durch die Proportion $v : \varphi = \varphi : c$ bestimmt, in welcher v das spec. Volum der Säure *vor* der Aufnahme des neuen Wasseratoms, φ das ursprüngliche spec. Volum des Wassers bedeutet; für das n te Wasseratom selbst aber gelte die Proportion $v : \psi = \psi : c$, in welcher v und c die bisherige Bedeutung haben, ψ aber das spec. Volum bedeute, welches nach dem Vorhergehen-

(1) J. pharm. [3] XI, 381; Sill. Am. J. [2] IV, 405. — (2) J. pr. Chem. XLIII, 1; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 218.

den dem in Mischung befindlichen (n — 1) ten Wasseratom zuzuschreiben sei. — Naumann sucht dieses Gesetz durch Betrachtung der Angaben über das spec. Gewicht der wässrigen Mischungen von Salpeters., Essigs., Schwefels. nachzuweisen; die Angaben für beide ersteren Säuren stimmen damit überein, für die Schwefelsäure die ältern Angaben von Dalton, nicht die von Ure (besser hingegen wieder die neuesten von Bineau). — Naumann's Gesetz sagt : »Innerhalb gewisser Grenzen ist die Condensation des Wassers bei Mischung mit einer (wässerigen) Säure um so geringer, um je gröfser das spec. Volum dieser Säure ist.« Künstlich ist die Unterscheidung, welche Naumann für die ersten und für das *n* te Wasseratom macht; unwahrscheinlich mindestens sein Ausdruck der Regelmäfsigkeit, falls dieselbe statt findet, weil man dann annehmen müfste, in der wässrigen Salpetersäure, deren Mischung NO_5, HO + 4 HO ist, sei Wasser in mindestens vier verschiedenen Zuständen vorhanden (jedes der zu NO_5, HO zugesetzten vier Wasseratome nämlich mit einem eigenthümlichen spec. Volum).

Ueber die Condensation des Wassers in Mischung mit Säuren.

Wärmelehre.

Wärmequellen. Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

Andrews (1) giebt als Resultat einer Arbeit über die Wärmeentbindung bei Substitution von Metallen in Salzen, wie z. B. von Kupfer durch Zink, Eisen und Blei, von Silber durch Zink und Kupfer, von Blei, Quecksilber und Platin durch Zink in ihren Verbindungen mit Schwefelsäure, Salzsäure, Ameisensäure und Essigsäure, den Satz: dafs wenn ein Metall ein anderes in irgend einem gleichartigen Salze ersetze, die entbundene Wärme für die nämlichen Metalle immer gleich bleibe, welches auch die Säuren seien. Unter gleichartigen Salzen sind solche verstanden, in welchen Al-

(1) Instit. 1848, 203; Phil. Mag. [3] XXXII, 392.

Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

kali den nämlichen Niederschlag hervorbringt, oder in welchen sich die Metalle auf der nämlichen Oxydationsstufe befinden. Ferner soll, wenn das Metall A die Metalle B und C, wenn ferner B das Metall C in Verbindungen ersetzt, die Wärme bei Ersetzung von C durch A gleich der Summe der Wärme bei der Substitution von A für B und von B für C sein.

Andrews (1) hat auch die Wärmemengen, welche bei der Verbindung von Körpern mit Sauerstoff und mit Chlor frei werden, aufs Neue gemessen. — Die Verbindung von Gasen mit Sauerstoff erfolgte in einem Gefäfse von Kupferblech, welches etwa 380 Kubikcent. fafste; sie wurde eingeleitet durch den electrischen Strom, welcher einen feinen Platindraht zum Glühen brachte. Das Kupfergefäfs tauchte in ein Wassercalorimeter, welches fest verschlossen in einen weiteren Cylinder gebracht wurde, der sich um die kürzere horizontale Axe in schnelle Drehung versetzen liefs. Diese Drehung, vor und nach der Verbindung der Gase vorgenommen, hatte zum Zweck, eine gleichmäfsige Temperatur des Calorimeterwassers zu sichern. Bildete sich bei der Vereinigung zweier Gase Wasser, so mufste die aus der Verdichtung des Dampfes entspringende Wärme in Abzug gebracht werden. Die Resultate sind (als Wärmeeinheit die Menge Wärme genommen, durch welche die Temperatur von 1 Grm. Wasser um 1° erhöht wird):

Luftart.	Verbrennungswärme					
	v. 1 Liter mit Sauerst.	Abweichung vom Mittel.	v. 1 Liter Sauerst. mit der Luftart.	v. 1 Grm. Sauerst. mit der Luftart.	Berichtigt weg. d. Wasserdampfes.	v. 1 Grm. der Luftart mit Sauerst.
Wasserstoff . .	3036	16	6072	4226	3539	33808
Kohlenoxyd . .	3057	6	6114	4255	—	2431
Sumpfgas . .	9421	10	4716	3277	2931	13108
Oelbildendes Gas	15016	40	5005	3483	3252	11942

Die Verbindung von starren und flüssigen Körpern mit Sauerstoff geschah in einer Platin- oder Porzellanschale,

(1) Phil. Mag. [3] XXXII, 321 u. 426; Pogg. Ann. LXXV, 27 u. 244.

welche mittelst Platindrähten in einem etwa vier Liter fassenden Kupfergefäfse aufgehängt wurde. Dieses Gefäfs wurde mit Sauerstoffgas gefüllt, die Substanz in der Schale eingesenkt und das Ganze dann in ein Wassercalorimeter gebracht, worin es im Kühlwasser auf- und abwärts bewegt werden konnte. Die Entzündung geschah auch hier durch einen unter dem Einflufs des electrischen Stromes erglühenden Platindraht. Die Verbesserungen wegen Erwärmung und Abkühlung durch die umgebende Luft waren jedesmal so klein, dafs sie nach einigen einfachen Voraussezzungen gemacht werden konnten. Die Resultate sind : Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

Substanz.	Anzahl der Versuche.	Verbrennungswärme.			
		1 Grm. mit Sauerstoff.	Abweich. vom Mittel.	1 Grm. Sauerst. mit d. Substanz.	1 Liter Sauerst. mit d. Substanz.
Holzkohle . .	8	7678	121	2879	4137
Schwefel . . .	4	2307	31	2307	3315
Alkohol . . .	4	6850	98	3282	4716
Phosphor . .	3	5747	59	4509	6479
Zink	3	1301	4	5366	7710
Eisen	3	—	—	4134	5940
Zinn	3	—	—	4230	6078
Zinnoxydul . .	3	521	8	4349	6249
Kupfer . . .	3	—	—	2394	3440
Kupferoxydul .	3	256	6	2288	3288

Um die Verbrennung der Metalle sicherer einzuleiten, wurde eine kleine Quantität Phosphor (1—8 Milligr.) zugelegt, dessen Verbrennungswärme in Abzug gebracht wurde. — Die wichtigste Bestimmung ist die der Verbrennungswärme der Kohle. Andrews kochte die Holzkohle in Königswasser, liefs sie dann mehrere Stunden in trocknem Chlorgas stark rothglühen, endlich unter einer Lage von Holzkohle stark weifsglühen; die Platinschale wurde nach dem Versuche wieder gewogen, da aufser den erdigen Unreinigkeiten eine gewisse Menge unverbrannter Kohle trotz des Ueberflusses an Sauerstoff zurückblieb. Dulong fand im Mittel 7288 Einheiten, Despretz 7912, Lavoisier 7624, Favre und Silbermann :

Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

	Spec. Wärme n. Regnault	Verbindungswärme
für Diamant	0,147	7824
„ Graphit	0,201	7778
„ Holzkohle	0,242	8080

Andrews endlich fand durch neuere Bestimmungen, bei welchen die Kohle in einem Korbe von Platindraht verbrannt wurde, so dafs sich nur etwa $\frac{1}{300}$ in Kohlenoxyd verwandelte, 7860 Einheiten, oder verbessert wegen des Kohlenoxyds 7881 Einheiten.

Die Folgerung, welche einige Physiker aus Dulong's Resultaten ziehen wollten, dafs die durch Verbrennung eines zusammengesetzten Gases entwickelte Wärme gleich sei der, welche durch Verbrennung seiner Bestandtheile entwickelt wird, ist durch die oben mitgetheilten Zahlen widerlegt. Wenn man, dieser Hypothese gemäfs, aus den für Sumpf- und ölbildendes Gas erhaltenen Resultaten die Verbrennungswärme für 1 Liter Kohlendampf berechnet, so erhält man zwei sehr verschiedene Zahlen:

	Dulong	Andrews		Dulong	Andrews
1 Liter Sumpfgas .	9588	9420	1 Liter ölbildendes Gas	15338	15014
2 Liter Wasserstoff.	6212	6072	2 Liter Wasserstoff. .	6212	6072
1 Liter Kohlendampf	3376	3348	1 Liter Kohlendampf .	4563	4471

Um die Verbindungen mit Chlor einzuleiten, wurden die Substanzen in sehr zerbrechliche Glaskügelchen eingeschlossen, und diese dann in ein Glasgefäfs gebracht, aus welchem die Luft durch trocknes Chlorgas verdrängt wurde. Das Glasgefäfs wurde in ein kupfernes Kalorimeter eingesenkt, und durch eine rasche Erschütterung das die Substanz einschliefsende Glaskügelchen zerbrochen. Uebrigens war der Apparat und die Methode des Versuchs, wie für die Verbindungen mit Sauerstoff. Die Verbindung von Kalium mit Chlor wurde in einem Messinggefäfs vorgenommen, welches von trockenem Chlorgase nicht merklich angegriffen wurde. — Zink konnte nur bei Gegenwart von etwas Wasser mit Chlor verbunden werden, und es mufste die durch Lösung der Verbindung in Wasser entbundene

Wärme an dem Beobachtungsresultat in Abzug gebracht werden. Die Resultate sind : Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

	Chlor.			Substanz.
	1 Liter	1 Gramm.	1 Aequiv.	1 Gramm.
Kalium	9329	2943	13008	2655
Zinn	2844	897	3966	1079
Antimon	2726	860	3804	707
Arsen	2232	704	3114	994
Quecksilber	2605	822	3633	—
Phosphor	1925	607	2683	3422 ?
Zink	4524	1427	6309	1529
Kupfer	2734	859	3805	961
Eisen	2920	921	4072	1745

Bei manchen dieser Körper, wie bei Eisen, Antimon, Zinn, weniger bei Zink, findet eine Uebereinstimmung der Wärmemengen statt, welche bei Verbindung mit Sauerstoff und mit Chlor entwickelt werden. — Für die Gleichheit der mitgetheilten Wärmewirkungen mit denjenigen, welche entstehen, wenn Verbindungen derselben Körper auf nassem Wege aufeinander reagiren, spricht zunächst nur Ein Beispiel. Die Wärme, welche bei Fällung von metallischem Kupfer durch Zink aus einer Salzlösung entwickelt wird, müfste gleich sein dem Unterschiede der Wärmemengen, welche bei Verbindung von Zink und Kupfer mit Sauerstoff frei werden, vermehrt um diejenige, welche aus der Ersetzung des Kupferoxydes durch Zinkoxyd entspringt. Man hat (Zn mit O) — (Cu mit O) = 5366 — 2394 = 2972, dazu 353 für die Vertretung der Oxyde giebt 3325 Wärmeeinheiten, und dieses Resultat stimmt mit dem der Beobachtung oder 3435 hinlänglich genau. — Andrerseits hat man

	trockene Verbind.	gelöste Verbind.
Zn mit Cl	6309	7025
Cu mit Cl	3805	4167
	2504	2858

Keine dieser Zahlen stimmt mit der Zahl 3325, welche bei Ersetzung des Kupfers durch Zink entwickelt wird. Die Wärmewirkungen sprechen demnach nicht für die An-

Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

nahme, dafs die Metallchloride als solche in den Lösungen existiren. —

Favre und Silbermann (1) machen als Fortsetzung ihrer Arbeit über die bei chemischen Verbindungen entwickelte Wärme folgende Resultate bekannt :

1) Bei der Zerlegung des Kalkspathes durch Wärme wurden absorbirt 308,1 Wärmeeinheiten, bei der Verwandlung des Arragonits in Kalkspath 38,3 Einheiten entwickelt, bei der Zerlegung des Arragonits 299,2 Einheiten absorbirt.

2) Bei der Zerlegung von Stickstoffoxydul in seine Bestandtheile wurden entwickelt 1090,5 Einheiten auf 1 Grm. abgeschiedenen Sauerstoffs.

3) Bei der Zerlegung von Wasserstoffsuperoxyd 1303 Einheiten; hierzu etwas mehr als 600 Einheiten, welche für die Vergasung des Sauerstoffs verwendet werden, giebt etwa 1950 Einheiten.

4) Wärmentwickelung bei der Mischung von 1 Grm. SO_4 H (Schwefelsäurehydrat) mit Wasser :

mit dem ersten ⅛ Aeq. W.	9,4	mit 1 Aeq. W.	64,7	mit 7 Aeq. W.	141,8
„ „ zweiten ⅛ „ „	8,8	„ 2 „ „	94,6	„ 8 „ „	145,1
„ „ ersten ¼ „ „	18,8	„ 3 „ „	111,9	„ 9 „ „	148,5
„ „ zweiten ¼ „ „	17,2	„ 4 „ „	122,2	„ 10 „ „	148,4
„ „ ersten ½ „ „	36,7	„ 5 „ „	130,7	„ 20 „ „	148,7
„ „ zweiten ½ „ „	28,3	„ 6 „ „	136,2		

Wärmeentwickelung bei der Mischung von 1 Grm. SO_4 H + HO mit dem ersten ¼ Aeq. 9,2, zweiten ¼ Aeq. 7,8; ersten ½ Aeq. 17,3, zweiten ½ Aeq. 12,3. Wärmeentwickelung bei der Mischung von 1 Grm. SO_4 H + 2 HO mit dem ersten ½ Aeq. Wasser 9,5, mit dem zweiten ½ Aeq. 7,6.

5) Verbindung von Basen mit Säuren nach Aequivalenten, die Säuren in grofser Verdünnung und grofsem Ueberschufs angewendet :

1 Grm. Kalkhydrat, gesättigt mit		1 Grm. Kali, mit Wasser verdünnt, gesättigt mit			
Schwefels.	669,2	Schwefels.	311,8	Phosphors.	323,9
Salzs.	603,2	Salpeters.	312,5	Essigs.	283,5
Salpeters.	607,0	Salzs.	314,4	Citronens.	268,3
Essigs.	518,2	Metaphosphors.	325,4		

(1) Compt. rend. XXIV, 1081.

Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

1 Grm. Natron, verdünnt, gesättigt mit		1 Grm. Ammoniak, verdünnt, gesättigt mit		1 Grm. Strontian, gelöst, gesättigt mit	
Schwefels.	464,3	Schwefels.	529,7	Salzsäure	184,7
Salpeters.	470,8	1 Gr. Baryt, gelöst und gesättigt mit		Eisenoxydul, mit 1 Grm. Ammoniak gefällt	71,7
Salzs.	465,3	Salzs.	181,7		
Metaphosphors.	474,4	Essigs.	158,5		
Phosphors.	480,1				
Ameisens.	407,7				
Essigs.	418,0	1 Gr. krystallis. Baryt, in 4,460 Wasser, gesättigt m. Essigs.	80,7	1 Grm. Eisenoxydul also	323,4
Valerians.	414,1				
Citronens.	403,7				

Bei Bildung saurer Salze wurde mit 2 Decigrm. Kali oder Natron gearbeitet; der Kolben fafste 12^{cc} Wasser. — Die folgenden Zahlen beziehen sich auf 1 Grm. Basis :

1.) Kali mit Oxalsäure.		2.) Natron mit Oxals.		3.) Kali mit Weinsteins.	
1 Aeq.	Säure 287,5	1 Aeq.	428,2	1 Aeq.	264
2 „	285,1 viel Wass.	2 „	619,4 viel W.	2 „	455,2 viel W.
	345,6 } wenig W.	4 „	688,0 viel W.		480,6 wenig W.
	354,6 } wenig W.		650,1 } mit Wass. gesättigt.	8 „	482,0
4 „	579,8 } d. Kolben mit Wassergefüllt		707,4 } mit Wass. gesättigt.		
	617,0 } d. Kolben mit Wassergefüllt				
	640,0 } d. Kolben mit Wassergefüllt				

4. Natron mit Weinsteinsäure.

1 Aeq.	Säure 392,4	4 Aeq.	392,1 viel W.
2 „	387,1 viel Wasser.		596,1 wenig W.
	586,9 wenig W.	8 „	413,7 viel W.
			590,0 wenig W.

6) Thonerde, Eisenoxyd, Uranoxyd durch 1 Grm. Ammoniak gefällt gaben 134,2, 295,8, 518,5 Einheiten, was auf 1 Grm. dieser Oxyde macht 605,2, 234,3, 2,1.

7) Die Aequivalentgewichte der Basen entwickeln daher folgende Wärmemengen :

Kalk	607	Kali	539	Baryt	492	Eisenoxydul	404	Thonerde	1113
Natron	520	Ammoniak	492	Strontian	343	Eisenoxyd	661	Uranoxyd	11

8) Die folgende Uebersicht enthält die Wärmemengen, welche absorbirt wurden bei Auflösung von 1 Grm. der folgenden Krystalle :

Salpeters. Ammoniak	63,3	Chlor-Ammonium	66,2
„ Natron	43,6	„ Calcium	14,6
„ Kali	66,9	Schwefels. Kali	33,3
„ Strontian	39,3	„ Natron	47,1
„ Kalk	25,7	„ Thonerde	+ 12,7
Chlor-Natrium	8,5	„ Ammoniak	10,4
„ Kalium	47,6	„ Uranoxyd	+ 10,2
„ Baryum	16,1	„ Kali (saures S.)	24,3
„ Strontium	23,8	„ Eisenoxydul	11,6

Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

Schwefels. Eisenoxydulkali	20,6	Oxalsäure (krystall.)	58,7
„ Baryt	52,2	Oxalsaures Kali	36,9
„ Strontian	58,4	„ „ (saures S.)	59,5
„ Kalk	23,1	Kohlensaures Kali	+ 2,5
„ „ in schwefels. Am. gelöst	0,0	„ „ (saures S.)	49,1
Kali-Alaun	22,4	„ Natron	49,8
Ammoniak-Alaun	18,2	Weinsteinsäure (krystall.)	18,8
Essigs. Natron	26,9	Weinsteinsaures Kali	16,5
„ Kali	+ 11,6	„ Natron	24,2
„ „ (saures S.)	18,5	„ Kalinatron	39,3
„ Kalk	+ 21,9	Phosphorsaures Natron	49,4
„ Baryt	3,3	Pyrophosphorsaures Natron	21,1

Die Zeichen + zeigen eine Wärmeentwicklung an. — Ohne allen Wärmeeffect erfolgten die Mischungen von schwefelsaurem Eisen mit schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Eisen mit schwefelsaurem Ammoniak, schwefels. Thonerde mit schwefels. Natron, schwefels. Thonerde mit schwefels. Kali, schwefels. Thonerde mit schwefels. Ammoniak, weinsteins. Natron mit weinsteins. Kali.

Unter den Schlüssen, welche die genannten Forscher aus den angeführten Resultaten ziehen, heben wir als charakteristisch heraus : 1) dafs ein neutrales Salz T, in Auflösung und krystallisirt, zwei isomere Körper bildet, z. B. SO_4 K und S_2 O_8 K_2 ; 2) dafs die sauren und Doppelsalze sich erst im Krystallisiren bilden; sie seien die krystallisirten Neutralze „*M^2 du type remplacé par des M quelconques;*“ 3) dafs die Ansicht aufs Neue begründet sei, wonach die latente Schmelzwärme des Wassers auf einem chemischen Vorgange beruht, indem HO im Eise in n(HO) übergeht, wo n irgend eine einfache ganze Zahl. — Es ist nicht das Erstemal, dafs man neben den werthvollen Beobachtungsresultaten (1) der Hrn. Favre und Silbermann Schlüsse antrifft, deren nothwendiger Zusammenhang mit jenen nicht einleuchtet. Die Verbrennungswärme des Schwefelkohlenstoffs, sowie der Kohle im Stickstoffoxydulgase hat bei ihnen die Theorie der Spaltung (*dédoublement*) der Elemente hervorgerufen, welcher sie nunmehr eine immer gröfsere Ausdehnung einzuräumen scheinen.

(1) Compt. rend. XXII, 823, 1140; XXIII, 199, 411.

Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

Eine andere Arbeit (1) ist der Wärmeentwickelung bei der Vertretung eines Metalles durch das andere oder eines Oxyds durch das andere in Salzlösungen gewidmet. Die chemische Einwirkung ging in einem Kolben vor sich, der mit einem Schlangenrohr zur Abkühlung des etwa entweichenden Wasserstoffs und mit einem Sicherheitsrohr zum Eingiefsen von Säure versehen war,

1 Grm.	zusammen mit	giebt	entwickelt Wärmeeinh.
Zink	SO_4H	$SO_4Zn + H$	520
Zink	NO_6Ag	$NO_6Zn + Ag$	1187
Zink	SO_4Cu	$SO_4Zn + Cu$	693
Zink	$C_4H_3O_4Pb$	$C_4H_3O_4Zn + Pb$	466
Kupfer	NO_6Ag	$NO_6Cu + Ag$	501
Eisen	SO_4Cu	$SO_4Fe + Cu$	647

Die Wärmemenge für Ersetzung des Silbers durch Zink ist indirect gefunden, indem ersteres zunächst durch Kupfer und dieses dann durch Zink ersetzt wurde, 501+693 ist nahe gleich 1187. — Um aus den vorigen Resultaten die Verbrennungswärme der Metalle herzuleiten, mufs die Wärme, welche bei dem Uebergange des ersetzten Metalles in Oxyd, bei dem des Oxyds in Hydrat und bei der Verbindung mit der wasserfreien Säure entwickelt wird, zugefügt, die Wärme, welche das ersetzende Metall beim Uebergang seines Oxyds in Hydrat und die Verbindung mit der wasserfreien Säure entwickelt, abgezogen werden. Favre und Silbermann fanden, dafs 1 Grm. (wasserfrei oder wasserhaltig) gefällten Oxyds bei seiner Verbindung mit verdünnter Säure die folgende Anzahl von Wärmeeinheiten entwickelte :

HO	mit einer beliebigen Säure	0	CuO	Schwefelsäure	185
ZnO	Schwefelsäure	241	CuO	Salpetersäure	148
ZnO	Salpetersäure	206	PbO	Essigsäure	61
ZnO	Salzsäure	204	AgO	Salpetersäure	51
ZnO	Essigsäure	179	ZnO [wasserfrei]	concentr. Salzsäure	245
FeO	Schwefelsäure	291			

Hiernach ergiebt sich die Verbrennungswärme der Metalle :

(1) Compt. rend. XXVI, 595.

	1 Grm.	1 Aeq.		1 Grm.	1 Aeq.
Wasserstoff	34462	34462	Kupfer	655	21280
Eisen	1332	35964	Blei	255	26520
Zink	1277	41503	Silber	49	5292

Mechanisches Aequivalent der Wärme.

Joule (1) hat das mechanische Aequivalent der Wärme gemessen, indem er die Wärme, welche durch die Reibung eines horizontalen Schaufelrades in verschiedenen Flüssigkeiten entwickelt wurde, verglich mit der zur Drehung des Rades aufgewendeten Kraft. Ein messingenes Rad wurde durch ein herabsinkendes Gewicht gedreht, das erstemal in Wasser, das anderemal in Wallrathöl; die Mittel aus neun Versuchen gaben das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit gleich 428 und 429 Metergramme. Eine dritte Versuchsreihe (2), bei welcher ein eisernes Rad in Quecksilber umgedreht wurde, ergab 432,1 Metergramme im Mittel aus sechs Versuchen. Eine Reklamation Mayer's (3) veranlafste Joule eine Uebersicht seiner Arbeiten (4) über diesen Gegenstand verbunden mit einer Wahrung der Priorität zu geben. — Man findet, wenn man den mechanischen Effect der Ausdehnung der Gase ganz auf Rechnung der von Dulong bestimmten Ausdehnungswärme (0°,421 für eine Zusammendrückung um $\frac{1}{273}$) setzt, das mechanische Aequivalent nur 368,5 Metergramme; und man kann um so mehr versucht sein zu glauben, dafs bei den Messungen von Joule Wärme verloren und darum das mechanische Aequivalent zu grofs gefunden worden ist, weil eine Probe, welche Joule für seine Messungen zu sprechen scheint (5), bei näherer Betrachtung ein gegentheiliges Resultat liefert. Das Verhältnifs zwischen der spec. Wärme der Luft bei constantem Volum und bei constantem Druck ergiebt sich aus Joule's Resultat, wenn man das mechanische Aequivalent der Wärme zu 430 Metergrammen annimmt, = 1,077, und die Qua-

(1) Phil. Mag. [3] XXXI, 173; Pogg. Ann. LXXIII, 479. — (2) Compt. rend. XXV, 309; Pogg. Ann. LXXIII, 483. — (3) Compt. rend. XXVII, 385. — (4) Compt. rend. XXVIII, 132. — (5) Phil. Mag. [3] XXXI, 114.

dratwurzel dieser Zahl mit der Newton'schen Schallgeschwindigkeit von 280^m multiplicirt giebt 290^m,4, ein Resultat, welches bedeutend hinter der Wahrheit zurückbleibt. Mechanisches Aequivalent der Wärme.

Seguin (1) theilt einen Beitrag zur Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme mit. Er berechnet den mechanischen Effect, welchen Wasserdampf von 180° ausübt, indem er sich ausdehnt und, indem seine freie Wärme theilweise als Ausdehnungswärme latent wird, sich bis 80° abkühlt. Es kommt auf eine Wärmeeinheit :

zwischen	180°	und	160°	ein	Effect	von	395	Metergramme
„	160	„	140	„	„	„	412	„
„	140	„	120	„	„	„	440	„
„	120	„	100	„	„	„	472	„
„	100	„	80	„	„	„	529	„

im Mittel also eine mechanische Wirkung von 449 Grm., welche 1 Meter hoch gehoben werden. Seguin zeigt an, dafs er eine ausgedehnte Arbeit unternommen, um zu zeigen, dafs die Erscheinungen der Wärme nur Bewegungserscheinungen sind und unter das Gesetz der allgemeinen Gravitation fallen.

Joule und Playfair (2) haben die Ausdehnung verschiedener fester Körper zu bestimmen gesucht. Sie wandten dazu Glasfläschchen an, wie sie zur Ermittlung des spec. Gewichts gebraucht werden. Die Ausdehnung des Glases ermittelten sie so, dafs sie ein solches Fläschchen mit Wasser füllten und darauf eine graduirte Thermometerröhre als Stöpsel aufsetzten; das Wasser stand in der Röhre an derselben Stelle bei 3°,84 und bei 7°,67, und die Ausdehnung des Glases innerhalb dieses Temperaturintervalls ist also gleich der des Wassers innerhalb desselben; letztere wurde aus Despretz's Angaben entnommen, und danach die kubische Ausdehnung des Glases für 0 bis Ausdehnung durch die Wärme fester Körper.

(1) Compt. rend. XXV, 420. — (2) Chem. Soc. Qu. J. 1, 121.

Ausdehnung fester Körper. 100° = 0,002788 gefunden. Ein ebenso ausgeführter zweiter Versuch führte zu dem Resultate 0,002798.

Es wurde nun ermittelt, wieviel Terpenthinöl bei verschiedenen Temperaturen ein Glasfläschchen faſste. Die Ausdehnung der festen Körper wurde folgendermaſsen bestimmt: ein Glasfläschchen wurde mit Terpenthinöl theilweise gefüllt und gewogen, von dem zu untersuchenden Körper etwas hineingethan und abermals gewogen, die diesem Körper anhängende Luft unter der Luftpumpe weggeschafft, das Fläschchen mit Terpenthinöl vollends gefüllt, ein Thermometerrohr als Stöpsel aufgesetzt, und das Gewicht des bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 3°,5 und 31°,5) gefüllten Fläschchens ermittelt. Hieraus konnte berechnet werden, wieviel Raum der untersuchte feste Körper bei verschiedenen Temperaturen einnehme, und welche Ausdehnung ihm danach für das Temperaturintervall 0 bis 100° zukomme. Es wird angeführt, die Ausdehnung der Salze sei in vielen Versuchen als gleichförmig befunden worden. Da das spec. Gewicht des Terpenthinöls ermittelt war, so wurde durch diese Versuche auch das spec. Gewicht der untersuchten festen Körper gegeben. Die Resultate ihrer Beobachtungen sind:

Substanz.	Formel.	Kubische Ausdehnung 0—100°	Spec. Gew. bei 3°,9.
Kupfer	Cu	0,0055	8,367
desgl.	"	0,00767	8,416
Quecksilberoxyd . .	Hg O	0,00580	11,136
Bleioxyd	Pb O	0,00795	9,363
Manganoxydoxydul .	$Mn_3\ O_4$	0,00522	4,325
Zinnoxyd.	$Sn\ O_2$	0,00172	6,712
Schwefelblei. . . .	Pb S	0,01045	6,924
Chlorkalium. . . .	K Cl	0,01094	1,978
Chlorbaryum . . .	Ba Cl + 2 HO	0,00987	3,054
Chlorammonium . .	$NH_4\ Cl$	0,0191	1,533
Salpetersaures Natron .	$NaO,\ NO_5$	0,0128	2,261
" Kali .	$KO,\ NO_5$	0,01967	2,108
" desgl. .	"	0,01724	2,096
" desgl. .	"	0,01949	2,107
" Bleioxyd	$PbO,\ NO_5$	0,00839	4,472
" Baryt .	$BaO,\ NO_5$	0,00452	3,161
Chlorsaures Kali . .	$KO,\ ClO_5$	0,01711	2,326

Ausdehnung fester Körper.

Substanz.	Formel.	Kubische Ausdehnung 0 — 100°	Spec. Gew. bei 3°, 9.
Einfach chroms. Kali	KO, CrO_3	0,01134	2,711
desgl.	"	0,01101	2,723
Zweifach chroms. Kali	$K\ 2O, CrO_3$	0,0122	2,692
Chroms. Chlorkalium	$KCl + 2\ CrO_3$	0,01590	2,497
Oxalsäure	$HO, C_2O_3 + 2\ HO$	0,02748	1,641
Einfach oxals. Kali .	$KO, C_2O_3 + HO$	0,01162	2,127
Zweifach oxals. Kali .	$KO, 2\ C_2O_3 + 3\ HO$	0,01134	2,044
Vierfach oxals. Kali .	$KO, 4\ C_2O_3 + 7\ HO$	0,01592	1,849
Einfach oxals. Ammon.	$NH_4O, C_2O_3 + HO$	0,00876	1,500
Zweifach oxals. Ammon.	$NH_4O, 2\ C_2O_3 + 3\ HO$	0,01372	1,613
Vierfach oxals. Ammon.	$NH_4O, 4\ C_2O_3 + 7\ HO$	0,01435	1,652
Einfach schwefels. Kali	KO, SO_3	0,01070	2,656
Zweifach schwefels. Kali	$KO, SO_3 + HO, SO_3$	0,01229	2,478
Schwefels. Ammon. .	NH_4O, SO_3	0,01093	1,761
Schwefels. Kupferoxyd	$CuO, SO_3 + 5\ HO$	0,00953	2,290
desgl.	"	0,00532	2,242
desgl.	"	0,00812	2,278
Schwefels. Eisenoxydul	$FeO, SO_3 + 7\ HO$	0,01153	1,889
" Magnesia .	$MgO, SO_3 + 7\ HO$	0,01019	1,683
" Kupferox.-Am.	$CuO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6\ HO$	0,00661	1,894
" Kupferox.-Kali	$CuO, SO_3 + KO, SO_3 + 6\ HO$	0,00904	2,164
" Magnesia-Kali	$MgO, SO_3 + KO, SO_3 + 6\ HO$	0,00937	2,053
" Chromox.-Kali	$Cr_2O_3, 3\ SO_3 + KO, SO_3 + 24\ HO$	0,00524	1,856
" Thonerde-Kali	$Al_2O_3, 3\ SO_3 + KO, SO_3 + 24\ HO$	0,00368	1,751
" Zinkoxyd-Kali	$ZnO, SO_3 + KO, SO_3 + 6\ HO$	0,00824	2,240
" Magnesia-Am.	$MgO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6\ HO$	0,00716	1,717
Rohrzucker	$C_{12}H_{11}O_{11}$	0,01116	1,598
Milchzucker	$C_{12}H_{12}O_{12}$	0,00911	1,534

Wo die Versuche mit derselben Substanz wiederholt angestellt wurden, zeigt sich meistens ziemliche Abweichung der Resultate für die Ausdehnung.

Joule und Playfair sind der Ansicht, dies rühre von wirklicher Differenz der physikalischen Eigenschaften der untersuchten Substanzen her; das Kupfer (aus Oxyd durch Wasserstoff reducirt) sei einmal stärkerer Hitze ausgesetzt gewesen, als das anderemal; das salpetersaure Kali sei bald in gröfseren Krystallen, welche Wasser eingeschlossen gehalten hätten, bald in kleineren angewandt worden u. s. w. Indefs geben die wasserhaltigen Salpeterkrystalle eine kleinere Zahl für die Ausdehnung, als die wasserfreien, was man eigentlich nicht vermuthen sollte, und es ist sehr

Ausdehnung fester Körper. wahrscheinlich, dafs die Differenzen der Resultate für dieselbe Substanz der Methode zuzuschreiben sind, und dafs die Resultate, so weit sie die Ausdehnung betreffen, einer Bestätigung oder Berichtigung bedürftig sind.

In drei von einander unabhängigen Versuchsreihen fanden Schumacher, Pohrt und Moritz (1) die lineare Ausdehnung des Eises für ein Temperaturintervall von 100° zu 0,00524, 0,00513 und 0,00518 (Brunner hatte diese Gröfse zu 0,00375, Marchand zu 0,0035 bestimmt).

Ausdehnung von Flüssigkeiten. Pierre hat mehrere Abhandlungen über die Ausdehnung von Flüssigkeiten publicirt, welchen Gegenstand er in gröfserem Umfang als irgend ein anderer untersucht hat. Seine erste Abhandlung darüber wurde zwar schon vor dem Zeitraum veröffentlicht, über welchen zunächst hier Bericht zu erstatten ist; doch wollen wir auch aus ihr die Resultate mittheilen, um diese für die Ausdehnungsversuche von Pierre überhaupt vollständig zusammenstellen zu können.

Es mag vorweg bemerkt werden, dafs für die untersuchten Substanzen die Bereitungsart und in den meisten Fällen auch die Analyse angegeben ist, dafs das spec. Gewicht für 0° bestimmt ist, der Siedepunkt in der Flüssigkeit bei dem immer angegebenen Barometerstand ermittelt wurde. Die Untersuchung der Ausdehnung geschah nach der thermometrischen Methode; über die Einzelnheiten hinsichtlich ihrer Ausführung, der Rechnung u. s. w. berichtet er genau im Eingang zu seiner ersten Abhandlung (2). Wir geben hier immer das Endresultat für jeden Körper, die Formel, welche das wahre Volum V für eine Temperatur t° giebt, das Volum bei 0° = 1 gesetzt, und fügen eingeklammert bei die Temperaturgrenzen, innerhalb welcher die Ausdehnungsversuche angestellt wurden.

In der ersten Abhandlung theilt er die Untersuchung folgender Flüssigkeiten mit :

(1) Aus dem Arch. f. wissenschaftl. Kunde v. Rufsland, VII, 333, in Arch. ph. nat. X, 47. — (2) Ann. ch. phys. [3] XV, 325.

Wasser (HO). Es sind hier nur die einzelnen Versuche mitgetheilt, welche wir ihrer grofsen Anzahl halber nicht aufnehmen können. Pierre fand keine Formel, welche die Ausdehnung des Wassers von — 13° bis 100° genau dargestellt hätte; er hat keine Tabelle aus seinen Versuchen abgeleitet, aus welcher für gleichmäfsig zunehmende Temperaturen die Ausdehnung zu ersehen wäre. Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Alkohol (Weingeist, Aethyloxydhydrat; C_4 H_6 O_2). Sp. Gew. 0,8151. Siedep. 78°,3 bei 758^{mm}.

$V=1+0,0010486t+0,00000171510t^2+0,000000001345t^3$ (−32,2 bis +76°,6)

Holzgeist (Methyloxydhydrat; C_2 H_4 O_2). Spec. Gew. 0,8207. Siedep. 66°,3 bei 759^{mm}.

$V=1+0,0011856t+0,0000015649t^2+0,000000009111t^3$
(−38°,0 bis + 69,°4)

Schwefelkohlenstoff (C S_2). Sp. Gew. 1,2931. Siedep. 47°,9 bei 755^{mm},8.

$V=1+0,0011398t+0,0000013707t^2+0,000000019123t^3$ (−34°,9 bis +59°,6)

Aether (Aethyloxyd; C_4 H_5 O). Spec. Gew. 0,7358. Siedep. 35°,5 bei 755^{mm},8.

$V=1+0,0015132t+0,0000023592t^2+0,000000040051t^3$ (−15°,4 bis +38°,1)

Chloräther (Chloräthyl; C_4 H_5 Cl). Spec. Gewicht 0,9214. Siedep. 11° bei 758^{mm}.

$V=1+0,0015746t+0,0000028137t^2+0,000000015698t^3$ (−31°,6 bis +26°,4)

Bromäther (Bromäthyl; C_4 H_5 Br). Spec. Gew. 1,4733. Siedep. 40,°7 bei 757^{mm}.

$V=1+0,0013376t+0,0000015013t^2+0,000000016900t^3$ (−31°,9 bis +53°,7)

Jodäther (Jodäthyl; C_4 H_5 J). Spec. Gew. 1,9755. Siedep. 70° bei 751^{mm},7.

$V=1+0,0011423t+0,0000019638t^2+0,000000006206t^3$ (−34°,8 bis 71°,9)

Bromholzäther (Brommethyl; C_2 H_3 Br). Spec. Gew. 1,6644. Siedep. etwa 13° bei 759^{mm}.

$V=1+0,0014152t+0,0000033153t^2+0,00000011381t^3$ (−34°,6 bis 27°,8)

Jodholzäther (Jodmethyl; C_2 H_3 J). Spec. Gew. 2,1992. Siedep. 43°,8 bei 750^{mm},2.

$V=1+0,0011996t+0,0000021633t^2+0,000000010051t^3$ (−35°,4 bis 61°,5)

Ameisenäther (Ameisens. Aethyloxyd; C_6 H_6 O_4). Spec. Gew. 0,9357. Siedep. 52°,9 bei 752^{mm}.

$V=1+0,0013252t+0,0000028625t^2+0,0000000066180t^3$ (−32°,4 bis 61°,6)

Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Essigholzäther (Essigs. Methyloxyd; $C_6\ H_6\ O_4$). Spec. Gew. 0,8668 (?). Siedep. 59°,5 bei 761mm,2.

$V = 1 + 0{,}0012960t + 0{,}0000029098t^2 + 0{,}000000004257t^3$ (—34°,3 bis 66°,3)

In einer zweiten Abhandlung (1) hat Pierre die Untersuchung folgender Flüssigkeiten mitgetheilt :

Fuselalkohol (Kartoffelfuselöl, Amyloxydhydrat; $C_{10}\ H_{12}\ O_2$). Spec. Gew. 0,8271. Siedep. 131°,8 bei 751mm,3.

$V = 1 + 0{,}00089001t + 0{,}00000065729t^2 + 0{,}000000011846t^3$ (0° bis 80°)

$V = 1 + 0{,}00089885t + 0{,}00000068745t^2 + 0{,}000000010096t^3$ (80° bis 130°)

Pierre berechnet die Ausdehnung bis zu 80° mittelst der ersteren, die für Temperaturen über 80° mittelst der zweiten Formel, weil Eine Formel für das ganze Temperaturintervall 0 bis 130° seine Beobachtungen nicht genau genug ausdrücke.

Essigäther (Essigs. Aethyloxyd; $C_8\ H_8\ O_4$). Spec. Gew. 0,9069. Siedep. 74°,1 bei 766mm,5.

$V = 1 + 0{,}0012585t + 0{,}0000029569t^2 + 0{,}000000001492t^3$ (—36°,2 bis 72°,4)

Butterholzäther (Butters. Methyloxyd; $C_{10}\ H_{10}\ O_4$). Spec. Gew. 1,0293. Siedep. 102°,1 bei 743mm,9. (Beide Eigenschaften differiren sehr stark von den durch H. Kopp bestimmten, vergl. Seite 67.)

$V = 1 + 0{,}0012399t + 0{,}000000626025t^2 + 0{,}000000013066t^3$ (0° bis 99°,8)

Butteräther (Butters. Aethyloxyd; $C_{12}\ H_{12}\ O_4$). Spec. Gew. 0,9019. Siedep. 119° bei 746mm,5.

$V = 1 + 0{,}0012028t + 0{,}00000007223t^2 + 0{,}00000002263t^3$ (0° bis 100°)

$V = 1 + 0{,}0006327t + 0{,}000012763t^2 + 0{,}00000005028t^3$ (100° bis 118°)

In einer dritten Abhandlung (2) hat Pierre die Untersuchung folgender Flüssigkeiten mitgetheilt :

Chlorphosphor (Phosphorchlorür; $P\ Cl_3$). Spec. Gew. 1,6162. Siedep. 78°,3 bei 751mm,5.

$V = 1 + 0{,}0011286t + 0{,}00000087288t^2 + 0{,}000017924t^3$ (—35°,7 bis +74°,9)

Bromphosphor (Phosphorbromür; $P\ Br_3$). Spec. Gew. 2,9249. Siedep. 175°,3 bei 760mm,2.

$V = 1 + 0{,}00084720t + 0{,}00000043672t^2 + 0{,}000000002528t^3$ (0° bis 100°)

$V = 1 + 0{,}00082427t + 0{,}00000091431t^2 + 0{,}000000000055t^3$ (100° bis 175°)

(1) Ann. ch. phys. [3] XIX, 193; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 160. — (2) Ann. ch. phys. [3] XX, 5; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 168.

Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Chlorarsen (Arsenchlorür; $As\,Cl_3$). Spec. Gew. 2,2050. Siedep. 133°,8 bei 756mm,9.

$$V = 1 + 0{,}00097907t + 0{,}00000096695t^2 + 0{,}0000000017772t^3$$
(— 14°,9 bis 130°,2)

Zinnchlorid ($Sn\,Cl_2$). Spec. Gew. 2,2671. Siedep. 115°,4 bei 753mm,1.

$$V = 1 + 0{,}0011328t + 0{,}00000091171t^2 + 0{,}0000000075798t^3$$
(— 19°,1 bis 112°,6)

Titanchlorid ($Ti\,Cl_2$). Spec. Gew. 1,7609. Siedep. 136° bei 762mm,3.

$$V = 1 + 0{,}000942569t + 0{,}0000018458t^2 + 0{,}00000000888t^3$$
(— 22°,1 bis 134°,2)

Chlorsilicium ($Si\,Cl_3$). Spec. Gew. 1,5237. Siedep. 59° bei 760mm,1.

$V = 1 + 0{,}0012941t + 0{,}0000021841t^2 + 0{,}000000040864t^3$ (—32°,4 bis 58°,6)

Bromsilicium ($Si\,Br_3$). Spec. Gew. 2,8128. Siedep. 153°,4 bei 762mm5.

$V = 1 + 0{,}00095257t + 0{,}00000075674t^2 + 0{,}0000000002921t^3$ (0° bis 149°,5)

Chlorelayl (Oel des ölbildenden Gases, Flüssigkeit der holländischen Chemiker; $C_4\,H_4\,Cl_2$). Spec. Gew. 1,2803. Siedep. 84°,9 bei 761mm,9.

$V = 1 + 0{,}0011189t + 0{,}0000010469t^2 + 0{,}0000000010341t^3$ (—22°,7 bis +83°,8)

Bromelayl ($C_4\,H_4\,Br_2$). Spec. Gew. 2,1629 bei 20°,8 (es erstarrt bei 13°). Siedep. 132°,6 bei 756mm,9. Die Formeln

$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}00095270d + 0{,}0000013165d^2 + 0{,}0000000010627d^3$ (20° bis 100°)

$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}0010168d + 0{,}00000010223d^2 + 0{,}000000008788d^3$ (100° bis 132°,6)

geben das Volum für eine Temperatur (die erste zwischen 20° und 100°, die zweite zwischen 100° und 132°,6), welche um d° höher ist als 20°,09, das Volum bei letzterer Temperatur = 1 gesetzt.

Brom (Br). Spec. Gew. 3,1872. Siedep. 63° bei 760mm.

$V = 1 + 0{,}0010882t + 0{,}0000017114t^2 + 0{,}000000005447t^3$ (—7°,4 bis +60°,2)

In einer vierten Abhandlung (1) endlich hat Pierre die Untersuchung folgender Flüssigkeiten mitgetheilt :

Schweflige Säure ($S\,O_2$). Spec. Gew. 1,4911 bei — 20°,5. Siedep. — 8° bei 759mm,2.

$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}0014964d + 0{,}0000223375d^2 - 0{,}000000495759d^3$ (—25,9 bis —9°,5)

(1) Ann. ch. phys. [3] XXI, 336; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 177.

Ausdehnung von Flüssigkeiten. welche Formel das Volum für eine um d° höhere Temperatur als — 25°,85 giebt, das Volum bei letzterer Temperatur = 1 gesetzt.

Schwefligsäureäther (Schwefligs. Aethyloxyd; C_4 H_5 SO_3).

Spec. Gew. 1,1063. Siedep. 160°,3 bei 763^{mm},8.

$V = 1 + 0,00099348t + 0,0000010904t^2 + 0,0000000015394t^3$ (0° bis 160°,1)

Pierre hat für die meisten dieser Flüssigkeiten Tafeln berechnet, welches Volum sie bei verschiedenen Temperaturen haben, das bei 0° oder einer andern Temperatur oder dem Siedepunkt = 1 gesetzt. Wir nehmen hier die letztern auf; die beiliegende Tabelle giebt also das Volum für 5, 10, 15 ...., allgemein D, Grade unter dem Siedepunkt, das Volum bei diesem = 10000 gesetzt. Für Schwefelkohlenstoff, Aether und Ameisenäther, wofür Pierre solche Tafeln nicht gab, sind sie mit Zugrundelegung der von ihm angegebenen Siedepunkte und Ausdehnungsformeln berechnet; bezüglich des Wassers gilt das oben (Seite 61) gesagte.

Pierre hat die Mittheilung seiner Beobachtungen und der daraus resultirenden Ausdehnungsformeln begleitet mit Betrachtungen über die Ungleichmäfsigkeit der Ausdehnung der untersuchten Flüssigkeiten und in wiefern letztere zur Construction richtig zeigender Thermometer untauglich sind; mit der Vergleichung der durchschnittlichen Ausdehnung für 1° (des mittleren Ausdehnungscoëfficienten) bei Temperaturerhöhung von 0° zu t°, und der Ausdehnung bei Temperaturerhöhung von t° zu (t + 1)° (des wahren Ausdehnungscoëfficienten bei t°) (1). Er vergleicht ferner die Volumveränderungen, welche gleiche Volume verschiedener Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt durch Erkaltung um gleichviel Grade unter ihren Siedepunkt erleiden; die beigefügte Tabelle giebt diese Vergleichung. Zu bemerken ist nur, dafs Pierre (2), durch einen Rechnungs-

(1) Diese für Thermometrie im Allgemeinen wichtigen Resultate hat Pierre zusammengestellt Compt. rend. XXVII, 213 — (2) Ann. ch. phys. [3] XV, 408.

D	Brom, Br ... CS_2 (47°,9)	Alkohol $C_4H_6O_2$ (78°,3)	Holzgeist $C_2H_4O_2$ (66°,3)	D
0	100000	10000	10000	0
5	99935	9938	9931	5
10	98871	9878	9863	10
15	98869	9819	9796	15
20	97749	9761	9732	20
25	97691	9703	9669	25
30	96633	9646	9608	30
35	95577	9590	9547	35
40	95521	9536	9488	40
45	94467	9482	9430	45
50	94413	9429	9373	50
55	93360	9377	9316	55
60	93307	9325	9260	60
65	92254	9275	9206	65
70	92201	9225	—	70
75	149	9176	—	75
80	098	9128	—	80
85	—	9081	—	85
90	—	9034	—	90
95	—	8989	—	95
100	—	8945	—	100
105	—	8899	—	105
110	—	8856	—	110
115	—	—	—	115
120	—	—	—	120
125	—	—	—	125
130	—	—	—	130
135	—	—	—	135
140	—	—	—	140
145	—	—	—	145
150	—	—	—	150

$C_6H_6O_4$ (52°,9)	Essigholzäther $C_6H_6O_4$ (59°,5)	Essigäther $C_8H_8O_4$ (74°,1)	Butterholzäther $C_{10}H_{10}O_4$ (102°,1)	Butteräther $C_{12}H_{12}O_4$ (119°)	Schwefligsäure-Aether $C_4H_5SO_3$ (160°,3)	D
0000	10000	10000	10000	10000	10000	0
9922	9923	9922	9924	9933	9943	5
9847	9848	9846	9849	9865	9876	10
9774	9775	9772	9777	9795	9819	15
9702	9703	9700	9706	9724	9763	20
9632	9633	9629	9636	9652	9706	25
9563	9564	9559	9569	9583	9648	30
9496	9497	9491	9503	9515	9592	35
9430	9431	9424	9438	9446	9536	40
9366	9367	9359	9375	9378	9481	45
9303	9304	9295	9312	9313	9426	50
9241	9243	9233	9251	9248	9373	55
9181	9183	9172	9192	9185	9320	60
9122	9124	9112	9133	9124	9267	65
9064	9065	9053	9075	9065	9215	70
9007	9010	8996	9017	9007	9164	75
8952	8955	8940	8961	8950	9114	80
8898	8899	8886	8905	8895	9064	85
8845	8843	8833	8850	8840	9015	90
—	8788	8781	8795	8787	8966	95
—	—	8730	8741	8734	8918	100
—	—	8681	8687	8682	8870	105
—	—	8633	8633	8630	8823	110
—	—	—	8580	8579	8777	115
—	—	—	8526	8527	8731	120
—	—	—	8472	8476	8685	125
—	—	—	8418	8424	8641	130
—	—	—	—	8373	8596	135
—	—	—	—	—	8553	140
—	—	—	—	—	8509	145
—	—	—	—	—	8466	150
—	—	—	—	—	8424	155
—	—	—	—	—	8382	160
—	—	—	—	—	8341	165
—	—	—	—	—	8300	170
—	—	—	—	—	8259	175
—	—	—	—	—	8219	180

fehler verleitet, die Volumverminderung für Ameisenäther und Essigholzäther als verschieden (und diese Verschiedenheit für alle isomeren Flüssigkeiten als wahrscheinlich) betrachtet, während doch seine Angaben (vergl. die Tabelle), ebenso wie die sogleich anzuführenden Versuche von H. Kopp, die Gleichheit der Volumverminderung gerade für die genannten Substanzen aufser Zweifel setzten. Endlich hebt er noch hervor, dafs das specifische Volum des Schwefligsäureäthers ($C_4H_5SO_3 = C_4H_5O + SO_2$) bei seinem Siedepunkte sehr genau gleich den Summen der spec. Volume des Aethers (C_4H_5O) und der schwefligen Säure (SO_2) bei ihren Siedepunkten ist.

Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Ueber das specifische Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedepunkt einiger Flüssigkeiten hat H. Kopp (1) Untersuchungen publicirt. Er berichtet zuerst über die Construction der angewandten Thermometer und Dilatometer (thermometerartigen Apparate zur Ermittlung der Ausdehnung von Flüssigkeiten), die Anstellung und Berechnung der Ausdehnungsversuche, die Bestimmung des specifischen Gewichts und des Siedepunkts; dann folgt die Untersuchung von 18 Flüssigkeiten, deren Bereitung und Analyse angegeben ist, mit den unten folgenden Resultaten. Die specifischen Gewichte sind die für 0° gefundenen, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit. Die Siedepunkte sind für 760mm Barometerstand nach der Voraussetzung corrigirt, dafs für kleine Abstände vom Siedepunkt das Dalton'sche Gesetz sich als gültig betrachten lasse, und nach Regnault's Bestimmungen über die Schwankungen des Siedepunkts nach dem Barometerstand bei dem Wasser; für die meisten Substanzen wurde der Siedepunkt sowohl beobachtet, wenn die Thermometerkugel in die Flüssigkeit tauchte, als auch wenn sie sich im Dampf befand; wir geben hier die letzteren Beobachtungen. Die folgenden Formeln für die Ausdehnung

(1) Pogg. Ann. LXXII, 1 u. 223.

Ausdehnung von Flüssigkeiten.

sind (ausgenommen bei dem Wasser) die Mittel aus Formeln mit wohl übereinstimmenden Resultaten, welche aus verschiednen Beobachtungsreihen, unter Anwendung verschiedner Apparate, abgeleitet wurden; sie geben das wahre Volum V bei einer Temperatur t°, das bei 0° = 1 gesetzt; wir fügen jeder Formel auch hier in Klammern die Temperaturgrenzen bei, innerhalb welcher die Ausdehnungsversuche angestellt wurden.

Wasser (HO); die Ausdehnung des Wassers von 0 bis 100° läfst sich nicht genau durch Eine Formel ausdrücken; Kopp hat aus seinen Versuchen abgeleitet für die Temperaturen :

0 bis 25° : $V = 1 - 0{,}000061045t + 0{,}0000077183t^2 - 0{,}00000003734t^3$

25 „ 50° : $V = 1 - 0{,}000065415t + 0{,}0000077587t^2 - 0{,}000000035408t^3$

50 „ 75° : $V = 1 + 0{,}00005916t + 0{,}0000031849t^2 + 0{,}0000000072848t^3$

75 „ 100° : $V = 1 + 0{,}00008645t + 0{,}0000031892t^2 + 0{,}0000000024487t^3$

Aus der ersten Formel leitet sich die Temperatur für das Maximum der Dichtigkeit des Wassers zu 4°,08 ab.

Holzgeist (Methyloxydhydrat; $C_2 H_4 O_2$); spec. Gewicht 0,81796, Siedep. 65°,5.

$V = 1 + 0{,}00115435t - 0{,}00000028046t^2 + 0{,}000000027766t^3$ (0° bis 69°,0)

Alkohol (Weingeist, Aethyloxydhydrat; $C_4 H_6 O_2$); spec. Gew. 0,80950, Siedep. 78°,4.

$V = 1 + 0{,}00104139t + 0{,}0000007836t^2 + 0{,}000000017618t^3$ (0° bis 79°,8)

Fuselalkohol (Kartoffelfuselöl, Amyloxydhydrat; $C_{10} H_{12} O_2$); spec. Gew. 0,8253, Siedep. 131°,1.

$V = 1 + 0{,}00090692t + 0{,}00000035970t^2 + 0{,}000000013786t^3$ (11°,6 bis 130°,9)

Aether (Aethyloxyd; $C_4 H_5 O$ oder $C_8 H_{10} O_2$); spec. Gew. 0,73658, Siedep. 34°,9.

$V = 1 + 0{,}00148026t + 0{,}00000350316t^2 + 0{,}000000027007t^3$ (0° bis 33°,0)

Aldehyd (Acetyloxydhydrat; $C_4 H_4 O_2$); spec. Gewicht 0,80092, Siedep. 20°,8.

$V = 1 + 0{,}0015464t + 0{,}0000069745t^2$ (0° bis 21°,2)

Aceton ($C_3 H_3 O$ oder $C_6 H_6 O_2$); spec. Gew. 0,81440, Siedep. 56°,3.

$V = 1 + 0{,}00134810t + 0{,}0000026090t^2 + 0{,}0000000115592t^3$ (0° bis 62°,2)

Benzol (Benzin; $C_{12} H_6$); spec. Gew. 0,89911, Siedep. 80°,4.

$V = 1 + 0{,}00117626t + 0{,}00000127755t^2 + 0{,}0000000080648t^3$ (11°,4 bis 81°,4)

T°	Wasser (HO)	Holzgeist ($C_2H_4O_2$)	Alkohol ($C_4H_6O_2$)	Essigholzäther ($C_6H_6O_4$)	Essigäther ($C_8H_8O_4$)	Butterholzäther ($C_{10}H_{10}O_4$)	Butteräther ($C_{12}H_{12}O_4$)	Valerianholzäther ($C_{12}H_{12}O_4$)	T°
0	1,000000	1,00000	1,000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	0
5	0,999883	1,00576	1,005	1,00649	1,00642	1,00603	1,00592	1,00565	5
10	1,000124	1,01154	1,010	1,01317	1,01297	1,01216	1,01193	1,01138	10
15	1,000695	1,01734	1,015	1,02004	1,01964	1,01837	1,01800	1,01721	15
20	1,001567	1,02319	1,021	1,02710	1,02644	1,02471	1,02417	1,02315	20
25	1,002715	1,02912	1,026	1,03435	1,03340	1,03113	1,03042	1,02919	25
30	1,004064	1,03513	1,032	1,04179	1,04050	1,03776	1,03678	1,03532	30
35	1,005697	1,04124	1,038	1,04940	1,04778	1,04449	1,04325	1,04158	35
40	1,007531	1,04751	1,044	1,05719	1,05521	1,05135	1,04983	1,04794	40
45	1,009541	1,05391	1,050	1,06517	1,06283	1,05836	1,05654	1,05444	45
50	1,011766	1,06049	1,056	1,07331	1,07064	1,06554	1,06388	1,06105	50
55	1,014100	1,06726	1,062	1,08161	1,07865	1,07287	1,07035	1,06779	55
60	1,016590	1,07425	1,069	—	1,08686	1,08037	1,07747	1,07467	60
65	1,019302	1,08147	1,075	—	1,09529	1,08806	1,08474	1,08168	65
70	1,022246	—	1,082	—	1,10395	1,09594	1,09216	1,08884	70
75	1,025440	—	1,089	—	1,11284	1,10400	1,09975	1,09615	75
80	1,028581	—	1,097	—	—	1,11226	1,10753	1,10360	80
85	1,031894	—	—	—	—	1,12074	1,11548	1,11122	85
90	1,035397	—	—	—	—	1,12944	1,12361	1,11898	90
95	1,039094	—	—	—	—	1,13835	1,13193	1,12691	95
100	1,042986	—	—	—	—	1,14750	1,14047	1,13503	100
105	—	—	—	—	—	—	1,14921	1,14330	105
110	—	—	—	—	—	—	1,15816	1,15175	110
115	—	—	—	—	—	—	1,16735	1,16038	115
120	—	—	—	—	—	—	—	1,16920	120
125	—	—	—	—	—	—	—	—	125
130	—	—	—	—	—	—	—	—	130
135	—	—	—	—	—	—	—	—	135
140	—	—	—	—	—	—	—	—	140
145	—	—	—	—	—	—	—	—	145
150	—	—	—	—	—	—	—	—	150
155	—	—	—	—	—	—	—	—	155
160	—	—	—	—	—	—	—	—	160

7 gehörig.

Buttersäure $C_8H_8O_4$ (157°,0)	Ameisenholzäther $C_4H_4O_4$ (33°,4)	Ameisenäther $C_6H_6O_4$ (54°,9)	Essigholzäther $C_6H_6O_4$ (56°,3)	Essigäther $C_8H_8O_4$ (74°,3)	Butterholzäther $C_{10}H_{10}O_4$ (95°,9)	Butteräther $C_{12}H_{12}O_4$ (114°,8)	Valerianholzäther $C_{12}H_{12}O_4$ (116°,2)	D
10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	0
9933	9922	9921	9923	9921	9922	9921	9926	5
9867	9846	9845	9848	9843	9845	9845	9852	10
9803	9773	9772	9774	9767	9770	9770	9781	15
9739	9702	9701	9701	9694	9698	9697	9711	20
9677	9632	9631	9631	9622	9626	9626	9642	25
9616	9564	9564	9562	9552	9557	9556	9575	30
9556	9497	9498	9495	9484	9489	9488	9509	35
9497	—	9433	9429	9417	9423	9422	9445	40
9439	—	9369	9365	9352	9358	9356	9381	45
9382	—	9306	9303	9288	9295	9293	9320	50
9326	—	9243	9243	9226	9234	9231	9259	55
9271	—	—	—	9165	9173	9170	9202	60
9217	—	—	—	9105	9114	9110	9141	65
9164	—	—	—	9046	9056	9052	9084	70
9112	—	—	—	8988	8999	8994	9028	75
9060	—	—	—	—	8943	8938	8973	80
9009	—	—	—	—	8889	8882	8919	85
8959	—	—	—	—	8834	8828	8866	90
8909	—	—	—	—	8782	8774	8814	95
8860	—	—	—	—	—	8721	8763	100
8812	—	—	—	—	—	8669	8712	105
8765	—	—	—	—	—	8618	8663	110
8718	—	—	—	—	—	8567	8614	115
8671	—	—	—	—	—	—	—	120
8625	—	—	—	—	—	—	—	125
8579	—	—	—	—	—	—	—	130
8534	—	—	—	—	—	—	—	135
8489	—	—	—	—	—	—	—	140
8445	—	—	—	—	—	—	—	145
8401	—	—	—	—	—	—	—	150
8357	—	—	—	—	—	—	—	155
8313	—	—	—	—	—	—	—	160

Ameisensäure (Ameisensäurehydrat; $C_2\ H_2\ O_4$); spec. Gew. 1,2227, Siedep. 105°,3. Ausdehnung von Flüssigkeiten.

$V = 1 + 0{,}00099269t + 0{,}00000062514t^2 + 0{,}0000000059650t^3$ (5°,4 bis 103°,5)

Essigsäure (Essigsäurehydrat; $C_4\ H_4\ O_4$); spec. Gewicht 1,08005, Siedep. 117°,3.

$V = 1 + 0{,}00105703t + 0{,}00000018323t^2 + 0{,}00000000096435t^3$ (17°,7 bis 109°,6)

Buttersäure (Buttersäurehydrat; $C_8\ H_8\ O_4$); spec. Gew. 0,98862, Siedep. 157°,0.

$V = 1 + 0{,}0010461t + 0{,}0000005644t^2 + 0{,}0000000054201t^3$ (12°,1 bis 141°,9)

Ameisenholzäther (ameisens. Methyloxyd; $C_4\ H_4\ O_4$); spec. Gew. 0,99840, Siedep. 33°,4.

$V = 1 + 0{,}0014055t + 0{,}0000017131t^2 + 0{,}000000045947t^3$ (0° bis 30°,9)

Ameisenäther (ameisens. Aethyloxyd; $C_6\ H_6\ O_4$); spec. Gew. 0,94474, Siedep. 54°,9.

$V = 1 + 0{,}00136446t + 0{,}00000013538t^2 + 0{,}000000039248t^3$ (0° bis 63°,1)

Essigholzäther (essigs. Methyloxyd; $C_6\ H_6\ O_4$); spec. Gew. 0,95620, Siedep. 56°,3.

$V = 1 + 0{,}0012779t + 0{,}0000039471t^2 - 0{,}0000000003639t^3$ (0° bis 62°,3)

Essigäther (essigs. Aethyloxyd; $C_8\ H_8\ O_4$); spec. Gew. 0,91046, Siedep. 74°,3.

$V = 1 + 0{,}0012738t + 0{,}0000021914t^2 + 0{,}000000011797t^3$ (0° bis 74°,8)

Butterholzäther (butters. Methyloxyd; $C_{10}\ H_{10}\ O_4$); spec. Gew. 0,92098, Siedep. 95°,9.

$V = 1 + 0{,}001195650t + 0{,}0000018103t^2 + 0{,}0000000098292t^3$ (6°,0 bis 94°,6)

Butteräther (butters. Aethyloxyd; $C_{12}\ H_{12}\ O_4$); spec. Gew. 0,90412, Siedep. 114°,8.

$V = 1 + 0{,}00117817t + 0{,}0000013093t^2 + 0{,}000000009560t^3$ (12°,0 bis 111°,1)

Valerianholzäther (valerians. Methyloxyd; $C_{12}\ H_{12}\ O_4$); spec. Gew. 0,901525, Siedep. 116°,2.

$V = 1 + 0{,}00112115t + 0{,}0000017044t^2 + 0{,}0000000058627t^3$ (5°,5 bis 104°1)

Die Resultate dieser Formeln sind in der beiliegenden Tabelle A enthalten, welche das Volum einer Flüssigkeit bei 5, 10, . . . allgemein bei T° Graden über 0° angiebt, das Volum bei 0° = 1 gesetzt. Tabelle B giebt die Zusammenziehung für gleiche Temperaturabstände von den Siedepunkten; das Volum jeder Flüssigkeit bei dem für sie beobachteten (in den Ueberschriften nochmals angegebenen)

Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Siedepunkt ist = 10000 gesetzt, und angegeben, wie grofs das Volum bei 5, 10 .... allgemein bei D° unter dem Siedepunkt ist.

Die Ausdehnung einiger Flüssigkeiten ist auch durch Frankenheim (1) untersucht worden, nach derselben Methode (Messung der Volumsveränderung in thermometerartigen Apparaten) aber verschieden in den Einzelnheiten der Anwendung derselben. Die untersuchten Substanzen sind in Beziehung auf ihre chemische Zusammensetzung nicht scharf bestimmt. Die im Folgenden angegebenen specifischen Gewichte gelten für 0°; V ist das wahre Volum für t° (nach Versuchen innerhalb der Temperaturen, welche hinter jeder Formel eingeklammert stehen).

Terpenthinöl, welches wiederholt über Chlorcalcium destillirt war, doch wahrscheinlich etwas Wasser aufgenommen hatte, und bei dem Kochen ein permanentes Gas entwickelte. Spec. Gewicht 0,8902.

$$V = 1 + 0{,}0008474t + 0{,}000001248t^2 \quad (11° \text{ bis } 145°)$$

Citronenöl erster Art (dieselben Bemerkungen wie für das vorhergehende Oel gelten). Spec. Gew. 0,8380.

$$V = 1 + 0{,}0008660t + 0{,}000001161t^2 \quad (35° \text{ bis } 133°)$$

Citronenöl zweiter Art (das vorhergehende, welches sich mit der Zeit etwas verändert hatte). Spec. Gew. 0,8661.

$$V = 1 + 0{,}0007902t + 0{,}000002053t^2 \quad (15° \text{ bis } 122°)$$

Petroleum (Bereitung und Zusammensetzung war derjenigen des Terpenthinöls ähnlich). Spec. Gew. 0,8467.

$$V = 1 + 0{,}0008994t + 0{,}000001396t^2 \quad (24° \text{ bis } 120°)$$

Essigäther vom spec. Gew. 0,9051.

$$V = 1 + 0{,}001040t + 0{,}00000363t^2 \quad (13° \text{ bis } 68°)$$

Essigsäure (wohl wässerige) vom spec. Gew. 1,0522.

$$V = 1 + 0{,}0004924t + 0{,}00000513t^2 \quad (13° \text{ bis } 101°)$$

Ameisensäure, wässerige, vom spec. Gew. 1,1051.

$$V = 1 + 0{,}0005126t + 0{,}000002721t^2 \quad (15° \text{ bis } 99°)$$

Chlorzinklösung vom spec. Gew. 1,3632.

$$V = 1 + 0{,}0005435t + 0{,}000001320t^2 \quad (15° \text{ bis } 103°)$$

(1) Pogg. Ann. LXXII, 422, mit Beziehung auf eine Abhandlung daselbst, 177.

Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Kalilösung vom spec. Gew. 1,2738.

$$V = 1 + 0,0004150t + 0,000000577t^2 \quad (13^\circ \text{ bis } 101^\circ)$$

Die von Frankenheim hiernach berechneten Volume für verschiedene Temperaturen sind in beiliegender Tabelle zusammengestellt (auch für eine Ameisensäure von 1,04405 spec. Gew., für deren Ausdehnung die Formel nicht angegeben ist).

Maximum der Dichtigkeit des Wassers.

Joule und Playfair (1) haben die Temperatur, bei welcher das Wasser die gröfste Dichtigkeit hat, untersucht, unter eigenthümlicher Anwendung des früher schon zu dieser Bestimmung benutzten Princips, dafs in Wasser, dessen Schichten ungleiche Temperatur haben, die Schichten, deren Temperatur der des Maximums der Dichtigkeit näher liegt, niedersinken, während die andern steigen. Ihr Apparat bestand aus zwei hohen cylindrischen Gefäfsen (von 4½ Fufs Länge, 6 Zoll Durchmesser), welche oben mittelst einer Rinne, unten mittelst einer engeren (1 Zoll Durchmesser habenden) Röhre verbunden waren; letztere Röhre konnte mittelst eines Hahns, die Rinne mittelst eines Schiebers abgesperrt werden. Bei abgesperrter Communication beider Gefäfse wurde das eine mit Wasser von etwa 2°,8, das andere mit Wasser von 5°,3 gefüllt, genaue Thermometer in beide Gefäfse eingetaucht, und die Communication zwischen beiden Gefäfsen hergestellt (die Temperatur der umgebenden Luft war bei diesen Versuchen 3,3 bis 5°). Es trat ein Strom ein, welcher unten in der Röhre von dem Gefäfs mit dichterem Wasser nach dem Gefäfs mit weniger dichtem Wasser, und oben in der Rinne umgekehrt ging; letzterer wurde beobachtet mittelst einer auf dem Wasser in der Rinne schwimmenden Glaskugel, deren Bewegung der Richtung und der Geschwindigkeit nach ermittelt wurde. Da für so kleine Temperaturabstände vom Maximum der Dichtigkeit die Aenderung der Dichtigkeit für gleiche Abstände über und unter der Maxi-

(1) Phil. Mag. [3] XXX, 41; im Ausz. Pogg. Ann. LXXI, 574.

Maximum der Dichtigkeit des Wassers.

mumstemperatur gleich gesetzt werden kann, ging also der Strom oben von dem Wasser, dessen Temperatur von dieser Maximumstemperatur mehr differirte, zu dem Wasser, dessen Temperatur dieser Maximumstemperatur näher war; kein Strom wäre sichtbar gewesen, wenn die Wassermassen in beiden Gefäſsen gleichweit vom Maximumspunkt abstehende Temperaturen gehabt hätten, oder wenn durch das arithmetische Mittel ihrer Temperaturen die gesuchte Maximumstemperatur gegeben wäre. Letztere wurde aus den Beobachtungen durch Interpolation abgeleitet, und im Mittel aus den wohl übereinstimmenden Resultaten verschiedener Versuchsreihen zu 3°,945 gefunden.

Ausdehnung des Quecksilbers.

Regnault (1) hat zahlreiche Versuche über die absolute Ausdehnung des Quecksilbers angestellt. Er bestimmte dieselbe durch Messung der Verschiedenheit des Drucks, welchen gleich hohe Quecksilbersäulen von verschiedener Temperatur ausüben; eine genauere Darlegung seiner Verfahrungsweisen ist ohne Zeichnungen nicht zu geben. Das Volum des Quecksilbers bei 0° = 1 gesetzt, ist es nach seiner Bestimmung bei t° des Luftthermometers gegeben durch:

$$1 + 0{,}000179007t + 0{,}0000000252316t^2,$$

also bei 50° = 1,009013	bei 150° = 0,027419	bei 250° = 0,046329
„ 100° = 1,018153	„ 200° = 0,036811	„ 300° = 0,055973
		„ 350° = 0,065743

Izarn (2) hat, mit Zugrundlegung von Regnault's Bestimmung der Ausdehnung des Quecksilbers, Tafeln zur Reduction des Barometerstandes auf 0° berechnet.

Specifische Wärme; Schmelzen, latente Schmelzwärme.

Ueber die Wärmemengen in Metallgemischen ist eine Notiz von Rudberg (3) veröffentlicht worden, welche derselbe 1839 an Poggendorff mittheilte. Rudberg

(1) Relation des experiences entreprises — — pour déterminer les principales lois physiques et les données numériques qui entrent dans le calcul des machines à vapeur, Paris 1847, 271. — (2) Millon et Reiset's Annuaire de chimie, 1848, 498. (3) Pogg. Ann. LXXI, 460; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 183.

hielt es für wahrscheinlich, dafs in einer Legirung von zwei Metallen, deren Abkühlung regulär geschieht (d. h. wo nicht bei dem Erkalten ein Theil der in der Legirung enthaltenen Metalle eher fest wird als der Rest, in welch letzterem Fall das Thermometer zweimal stationär wird), d. h. in einer chemischen Legirung, jedes der Metalle vom Schmelzpunkt der Legirung an bis zu seinem eignen Schmelzpunkt gleichviel Wärme enthalte. Unter der Annahme, dafs die specifische Wärme eines Metalls constant sei, ist diese Ansicht ausgedrückt durch die Formel (wenn M′ und M″ die Gewichte beider Metalle, c′ und c″ ihre specifischen Wärmen, T′ und T″ ihre Schmelzpunkte, und T den Schmelzpunkt der Legirung bedeuten): Wärmemenge in Metallgemischen.

$$M' c' (T' - T) = M'' c'' (T'' - T).$$

Unter der Annahme, das Dulong'sche Gesetz der umgekehrten Proportionalität zwischen specifischer Wärme und Atomgewicht sei strenge richtig, und das Gewichtsverhältnifs M′ zu M″ beider Metalle sei durch das Atomverhältnifs 1 : n gegeben, wird diese Formel zu:

$$T' - T = n (T'' - T).$$

Zur Bestätigung seiner Ansicht führt er mehrere Versuche an, von denen einige ihr allerdings annähernd entsprechen. (Die Formeln für die Wismuthverbindungen sind hier nach der neuern Annahme für das Atomgewicht des Wismuths berechnet, welche dem Dulong'schen Gesetz genügt.) Rudberg fand die Schmelzpunkte:

Für	Sn=228°,5	Pb=326°,0
	Sn_3Pb=182 ,5	182 ,5
	46 ,0	143 ,5
Es ist 3 .	46 ,0 =	138 ,0

	Sn=228°,5	Bi=268°,3
	Sn_3Bi_2=136 ,4	136 ,4
	92 ,1	131 ,9
Es ist 3 .	92 ,1 =	276 ,3
2 .	131 ,9 =	263 ,8

	Sn=228°,5	Cd=320°,0
	Sn_2Cd=173 ,8	173 ,8
	54 ,7	146 ,2
Es ist 2 .	54 ,7 =	109 ,4

Bi=268°,3	Cd=320°,0
BiCd=146 ,3	146 ,3
122 ,0	173 ,7

	Bi=268°,3	Pb=326°,0
	Bi_4Pb_3=125 ,3	125 ,3
	143 ,0	200 ,7
Es ist 4 .	143 ,0 =	572 ,0
3 .	200 ,7 =	602 ,1

Mit Ausnahme der Cadmiumlegirungen ist die Uebereinstimmung annähernd. Rudberg scheint der Ansicht

Wärmemenge in Metallgemischen.

gewesen zu sein, das Cadmium stimme, bei dem allgemein angenommenen Atomgewicht für dasselbe, nicht mit dem Dulong'schen Gesetz, und eine Correction hierfür bringe Uebereinstimmung hervor; aber dem ist nicht so.

Für ternäre Legirungen vermuthete Rudberg, dafs die Summe der Wärmemengen der elektropositiveren Metalle gleich sei der Wärmemenge des elektronegativeren Metalls. Für eine von Svanberg untersuchte Legirung $Zn\,Pb_2Sn_9$ sind die Schmelzpunkte :

	Zn = 400°,0	Pb = 326°,0	Sn = 228°,5
$Zn\,Pb_2\,Sn_9$ =	168 ,0	168 ,0	168 ,0
	232 ,0	158 ,0	60 ,5

Es ist 232,0 + 2 . 158,0 = 548,0
9 . 60,5 = 544,5

Ueber specifische Wärme, Schmelzpunkt und latente Schmelz-Wärme.

Person hat über die specifische Wärme mehrerer Körper in dem festen und flüssigen Zustand, über die latente Wärme derselben bei dem Schmelzen und über den Zusammenhang dieser Eigenschaften Mehreres publicirt, kürzere Notizen und ausführlichere Mittheilungen, welche beide hier zu besprechen sind, weil die in ihnen enthaltenen Angaben nicht immer übereinstimmen.

In den früheren Publikationen (1) theilt er folgende Resultate seiner Untersuchungen mit. T bedeutet den Schmelzpunkt, L die latente Wärme bei dem Schmelzen für die Gewichtseinheit; die folgende Columne giebt die Temperaturen, zwischen welchen die specifische Wärme W bestimmt wurde.

Substanz.	T	L		W
Zinn	235°C	14,3	340° u. 240°	0,061
Wismuth	270	12,4	370 „ 280	0,035
Blei	332	5,15	440 „ 340	0,039
Legirung $Pb_2\,Sn_2\,Bi_3$	96	5,96	300 „ 136	0,036
desgl.	—	—	136 „ 107	0,047
desgl.	—	—	80 „ 14	0,060
desgl.	—	—	50 „ 12	0,049

(1) Compt. rend. XXIII, 162; Instit. 1846, 247; Pogg. Ann. LXX, 300.— Compt. rend. XXIII, 336; Instit 1846, 277; Pogg. Ann. LXX, 302; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 179.

Ueber specifische Wärme, Schmelzpunkt und latente Schmelz-Wärme.

Substanz.	T	L		W
Legirung Pb Sn_2 Bi	145	7,63	330 „ 143	0,046
Phosphor	44,2	4,71	100 „ 50	0,212
Schwefel	115	9,175	147 „ 120	0,235
Salpetersaures Natron	310,5	62,98	430 „ 330	0,413
„ Kali	339	46,18	435 „ 350	0,344
Phosphors.Natron (PO_5, 2 NaO, 25 HO)	36,4	54,65	79 „ 44	0,758
desgl.	—	—	2 „ — 20	0,454
Chlorcalcium (Cl Ca + 6 HO)	28,5	45,79	127 „ 100	0,519
desgl.	—	—	100 „ 60	0,628
desgl.	—	—	60 „ 31	0,358
desgl.	—	—	28 „ 4	0,647
desgl.	—	—	2 „ — 20	0,406
Bienenwachs (gelbes)	62,0	43,51	102 „ 66	0,54
desgl.	—	—	58 „ 42	0,72
desgl.	—	—	42 „ 26	0,79
desgl.	—	—	26 „ 6	0,52
desgl.	—	—	2 „ — 20	0,39
Eis	—	—	0 „ — 30	0,505
Zink	423	27,46	—	—

Person stellt für den Zusammenhang zwischen dem Schmelzpunkt, den specifischen Wärmen im festen und flüssigen Zustand und der latenten Wärme die Formel auf:

$$(160 + T)\, d = L$$

wo T und L die obigen Bedeutungen haben, d den Unterschied der specifischen Wärmen im festen und im flüssigen Zustand bedeutet; er behauptet, dafs, um die latente Wärme zu erhalten, der Unterschied der beiden specifischen Wärmen so oft genommen werden mufs, als Grade zwischen — 160° und dem Schmelzpunkt liegen. Aus den Angaben der vorhergehenden Tabelle und aus den von Regnault bestimmten specifischen Wärmen berechnet er folgende Werthe für die latente Wärme bei verschiedenen Substanzen, und vergleicht damit die beobachteten Resultate:

Substanz.	berechn.	beobacht.	Substanz.	berechn.	beobacht.
Wasser	79,20	79,25	Schwefel	9,08	9,18
Chlorcalcium	43,60	45,79	Salpeters. Natron	63,52	62,98
Phosphors. Natr.	59,70	54,65	Salpeters. Kali	52,39	46,18
Phosphor	4,76	4,71			

Ueber specifische Wärme, Schmelzpunkt und latente Schmelz-Wärme.

Bei mehreren andern Körpern ergiebt sich nicht eine solche Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung zu Gunsten der Formel; Person sucht diese Abweichungen zu erklären. — Bei dem Wachs fand er die specifische Wärme im festen Zustand in der Nähe des Schmelzpunkts dieser Substanz gröfser als im flüssigen, so dafs mit Zugrundelegung der so gefundenen Gröfsen die Formel eine Absurdität, L negativ, ergeben würde. Aber in gröfserem Abstand unter dem Schmelzpunkt fand er die specifische Wärme des Wachses viel kleiner (0,39), und er glaubt, man müsse von der zwischen 2 und 60° gefundenen specifischen Wärme alles, was 0,39 übersteige, als latente Wärme abziehen (Wärme werde vor dem Schmelzen latent, unter Hervorbringung der Erweichung); dann zeige sich die Formel anwendbar. — Bei den Metallen scheint die Formel gleichfalls nicht zu passen, weil hier die specifische Wärme im festen und flüssigen Zustand nahe gleich ist, d also = 0 wird. Person betrachtet, ehe er dies zu erklären versucht, die Formel von einer andern Seite. Wenn c und C die specifischen Wärmen im festen und im flüssigen Zustand bedeuten, so bezeichnet $(160 + T)\,c$ die Wärmemenge, welche zwischen $-160°$ und $T°$ in der Gewichtseinheit des festen Körpers enthalten ist, und durch Zufügung der latenten Wärme L erhält man die in derselben Menge des flüssigen Körpers zwischen denselben Grenzen enthaltene Wärme $= (160 + T)\,c + L$. Die oben gegebene Formel $(160 + T)\,d = L$, läfst sich aber auch, wenn man $C - c$ statt d einführt, schreiben:

$$(160 + T)\,c + L = (160 + T)\,C,$$

d. h. die Wärme, welche man einer flüssigen Masse entziehen müfste um sie bis $-160°$ zu erkalten, kann, ohne Berücksichtigung der Aenderung des Aggregatzustandes, berechnet werden, wie wenn diese Masse flüssig bliebe. Er erinnert daran, dafs mehrere Körper noch unter ihrem Schmelzpunkt in dem flüssigen Zustand verbleiben können, und meint, der flüssige Zustand sei mit den niedrigsten

Temperaturen verträglich, und das Festwerden nur etwas Zufälliges. — Nach dieser Betrachtung stellt er die Ansicht auf, man müsse in der mehrerwähnten Formel, welche sich bei den Metallen nicht zu bewähren scheine, für die specifische Wärme im flüssigen Zustand nicht den oberhalb des Schmelzpunkts gefundenen Werth setzen, sondern denjenigen, welcher sich unterhalb dieses Punktes ergäbe. Beide Werthe seien zwar bei vielen Körpern, namentlich denjenigen welche leicht unter dem Schmelzpunkt den flüssigen Zustand beibehalten, übereinstimmend, aber nicht bei den Metallen. Die Unrichtigkeit jener Formel lasse sich also durch die Prüfung an den Metallen nicht nachweisen, weil man hier den richtigen Werth für die spec. Wärme im flüssigen Zustand nicht in die Formel einzuführen vermöge. Die spec. Wärme der Metalle im flüssigen Zustand unter dem Schmelzpunkt möge merklich gröfser sein, als die im festen Zustand. (Hier ist zu bemerken, dafs sie auch gröfser sein müfste, als die im flüssigen Zustande über dem Schmelzpunkt, was unwahrscheinlich ist. Uebrigens hat Person bei mehreren nicht metallischen Substanzen C gleichfalls in seiner Formel so angenommen, wie es die Versuche für Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts gaben, ohne zu beweisen, dafs dieser Werth mit der spec. Wärme im flüssigen Zustand unterhalb des Schmelzpunkts übereinstimmt.)

Ueber specifische Wärme, Schmelzpunkt und latente Schmelz-Wärme.

Person zieht aus seinen Bestimmungen und der von ihm aufgestellten Formel noch einige Folgerungen. — Die zu dem Schmelzen der Metalle erforderliche Wärme scheine proportional zu sein der Kraft, welche nöthig sei um ihre Theilchen zu trennen, wie man aus der Vergleichung der Schmelzwärmen mit den Elasticitätscoëfficienten oder den Zähigkeitsmafsen ersehe.

Der absolute Nullpunkt liege bei — 160°. — Die latente Wärme sei der Unterschied der Wärmen, welche bei der Erstarrungstemperatur T in dem festen und in dem flüssigen Körper enthalten sei. Wird der Abstand des gewöhnlichen

Ueber specifische Wärme, Schmelzpunkt und latente Schmelz-Wärme.

(willkürlichen) Nullpunkts von dem absoluten $= x^0$ gesetzt, so ist die erstere Wärme $= (x + T)\ c$, die letztere $= (x + T)\ C$, die latente Wärme $= (x + T)\ (C - c)$. Die Erfahrung gebe nun hier $x = 160$. Die latente Schmelzwärme sei wahrscheinlich eine veränderliche Gröfse; sie ändere sich mit der Temperatur, bei welcher der Uebergang aus dem einen in den andern Aggregatzustand stattfinde, und werde kleiner, wie diese Temperatur niedriger werde.

Nach dieser letzteren Ansicht suchte Person ein Problem bei dem Schmelzen von Legirungen zu lösen (1). Er fand für eine Legirung aus 8 Theilen Wismuth, 5 Blei und 3 Zinn (entsprechend $Bi_3Pb_2Sn_2$), welche bei 96° erstarrt, die latente Schmelzwärme = 6; aus den latenten Wärmen der Bestandtheile, wie sie in der mitgetheilten Tabelle angegeben sind, berechnet sie sich für diese Mischung aber zu 10,4. Nach Person rührt die Differenz davon her, dafs man in dieser Rechnung die latenten Wärmen für die Bestandtheile so genommen hat, wie sie für höhere Temperaturen, die Schmelzpunkte dieser Metalle für sich, gefunden wurden, während man sie für 96° nehmen müfste, bei welcher Temperatur die Metalle in der Legirung flüssig werden, aber auch eine kleinere latente Wärme haben. Letztere berechnet er, da directe Beobachtung nicht möglich ist, in folgender Weise. Er setzt in der Formel $(160 + t)\ d = L$, — welche zuerst (Seite 73) nur für den Fall aufgestellt wurde, dafs t den Schmelzpunkt im gewöhnlichen Sinn dieses Wortes bedeutet —, t allgemein = einer Temperatur, bei welcher die Substanz fest oder flüssig sein kann (oder das letztere gedacht wird). Für t = den Schmelzpunkt ist t und L bekannt; er kann nun für jedes Metall d berechnen, den Unterschied zwischen der spec. Wärme im festen und im flüssigen Zustande

(1) Compt. rend. XXIII, 626; Instit. 1846, 325; Pogg. Ann. LXX, 388; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 181.

unter dem Schmelzpunkt. Indem er jetzt d als bekannt (und für jedes Metall constant) setzt, kann er weiter für jede andere Temperatur berechnen, welche latente Wärme L ihr zukomme. So findet er L für 96° bei Zinn = 9,3, bei Wismuth = 7,382 und bei Blei = 2,7, Zahlen, welche von den für höhere Temperaturen (die gewöhnlichen Schmelzpunkte) gefundenen allerdings stark abweichen, aus welchen sich aber die latente Wärme der oben angegebenen Mischung zu 6,3, nahe übereinstimmend mit der directen Beobachtung, berechnet. — Wird eine ganz entsprechende Betrachtung und Berechnung auf die Legirung $PbSn_2Bi$ (welche bei 145° schmilzt) angewandt, so findet man die latente Wärme derselben = 7,85, während der directe Versuch 7,63 gab.

Ueber specifische Wärme, Schmelzpunkt und latente Schmelz-Wärme.

Weiter hat Person für die latente Schmelzwärme des Quecksilbers 2,82 (1), für den Schmelzpunkt des Cadmiums 320°,7 (Luftthermometer) und für die latente Schmelzwärme desselben 13,58, für die latente Schmelzwärme des Silbers (weniger sicher) 21,07 (2) gefunden.

Die Richtigkeit der in dem Vorhergehenden mehrerwähnten Formel und der Folgerungen, welche sie gestattet, suchte Person noch in einer spätern Abhandlung über die latente Schmelzwärme (3) darzuthun, in welcher er die Untersuchung einer geringeren Anzahl Substanzen, als in seinen früheren Publicationen genannt sind, aber mit genauerer Angabe aller Einzelheiten der Versuche, mittheilt. Er beschreibt hier zuerst das Calorimeter, dessen er sich zu der Ermittlung der specifischen und der latenten Wärme bediente (er arbeitete nach der Methode der Mengung), und erörtert die nothwendigen Correctionen für die unmittelbaren Resultate des Experiments. Dann theilt er

(1) Compt. rend. XXV, 334; Pogg. Ann. LXXIII, 469; Ann. ch. phys. [3] XXIV, 257; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 180. — (2) Compt. rend. XXVII, 258; Arch. ph. nat. IX, 135; Pogg. Ann. LXXV, 460; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XXIV, 265. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXI, 295; Pogg. Ann. LXXIV., 409 u. 509.

Ueber specifische Wärme, Schmelzpunkt und latente Schmelz-Wärme.

die Ergebnisse mit, welche er für fünf verschiedene Substanzen fand.

Für das Eis bestimmte er die specifische Wärme durch Messung der Temperaturerniedrigung, welche bis zu — 20° etwa erkaltetes Eis in einer Flüssigkeit, ohne zu schmelzen, hervorbringt, zu 0,5017, im Mittel mehrerer gut stimmender Versuche, bei deren einigen als Flüssigkeit Terpenthinöl (dessen spec. Wärme in der Nähe von 0° zu 0,416 gefunden wurde), bei andern Salzwasser (auf 100 Wasser 6,75 Chlornatrium enthaltend; spec. Wärme 0,950) angewandt wurde. Durch Messung der Temperaturerniedrigung, welche Eis in Wasser hervorbringt indem es dabei selbst schmilzt (die latente Schmelzwärme des Eises mufste bei der Berechnung dieser Versuche natürlich berücksichtigt und als bekannt vorausgesetzt werden), fand er im Mittel mehrerer Experimente für die spec. Wärme des Eises 0,5057; im Mittel aus beiden verschiedenen Methoden (1) also 0,504. Aus diesem Werth für c berechnet Person den Werth von x in der Formel $(x + T) . (C - c) = L$ (vergl. Seite 76), wo die anderen Gröfsen bei dem Wasser bekannt sind: $T = 0$, $C = 1$, $L = 79{,}25$. — Die latente Schmelzwärme sei veränderlich. Eine Gewichtseinheit Wasser bei 0° lasse bei dem Gefrieren 79,15 Wärmeeinheiten frei werden. Denke man sich eine Gewichtseinheit Eis bei — 10°, so mache die Erwärmung derselben auf 0° das Zutreten von 5 Wärmeeinheiten nothwendig (die spec. Wärme des Eises = 0,5 gesetzt), und das Schmelzen das Zutreten von 79,2 Wärmeeinheiten. Im Ganzen treten also 84,2 Wärmeeinheiten zu der Gewichtseinheit Eis von — 10°, wenn daraus Wasser von 0° wird, und ebenso viel müssen

(1) Eine dritte von Clément und Désormes versuchte Methode, die specifische Wärme des Eises aus dem Gewicht des Eises zu ermitteln, welches sich in Wasser von 0° an einer bestimmten Menge von vorher unter 0° erkaltetem Eis bildet, fand Person unbrauchbar, weil sich nicht eine bestimmte Menge sondern fort und fort um so mehr Eis bilde, je länger man das vorher erkaltete Eis eingetaucht lasse.

letzterem entzogen werden, wenn auf irgend eine Art wieder Eis von — 10° daraus werden soll. Denkt man sich das Wasser von 0°, ohne dafs es fest wird, auf — 10° erkaltend, so verliert es dabei 10 Wärmeeinheiten, und wird es jetzt plötzlich zu Eis, so kann es nur noch 84,2 — 10 = 74,2 Wärmeeinheiten verlieren; dies sei also die latente Wärme des flüssigen Wassers bei — 10°, deren Werth von dem bei 0° bedeutend differirt. Die Veränderlichkeit der latenten Wärme mit der Temperatur T, für welche man die Veränderung des Aggregatzustands eintretend voraussetzt, ist in der mehrerwähnten Formel ausgesprochen. — Es wurde eben vorausgesetzt, dafs die spec. Wärme des noch unter 0° flüssigen Wassers = 1 ist; Person hat sich überzeugt, dafs die Erkaltung von Wasser, welches von einer Temperatur über 0° zu einer unter 0° übergeht und dabei flüssig bleibt, regelmäfsig vor sich geht, ohne eine solche rasche Veränderung des Verhältnisses zwischen Zeit und Gröfse der Erkaltung, wie sie eintreten müfste, wenn die spec. Wärme sich änderte. Ueber specifische Wärme, Schmelzpunkt und latente Schmelz-Wärme.

Die spec. Wärme des festen Phosphors zwischen 7° und — 21° fand Person = 0,1788 (Regnault zwischen 10° und 30° = 0,1887), den Schmelzpunkt = 44°,2, die spec. Wärme im flüssigen Zustand = 0,2045, die latente Schmelzwärme = 5,0. Letztere berechnet er jetzt (mit Zugrundelegung neuerer Bestimmungen) nach seiner mehrerwähnten Formel zu 5,2.

Den Schmelzpunkt des, durch zu starkes Erhitzen nicht überschmolznen, Schwefels fand er zu 115°, die spec. Wärme des flüssigen Schwefels zwischen 120 und 150° = 0,234, die latente Schmelzwärme = 9,37. Seine Formel giebt für die letztere (die spec. Wärme des festen Schwefels = 0,2 gesetzt) 9,35.

Für das salpetersaure Natron fand er den Schmelzpunkt = 310°,5, die spec. Wärme im flüssigen Zustand zwischen 430 und 320° = 0,413, die latente Schmelzwärme = 62,975. Seine Formel giebt für die letztere (die spec. Wärme des

Ueber specifische Wärme, Schmelzpunkt und latente Schmelzwärme.

festen salpeters. Natrons nach Regnault = 0,27821 gesetzt) 63,4.

Für das salpetersaure Kali fand er den Schmelzpunkt = 339°, die spec. Wärme im flüssigen Zustand zwischen 350 und 435° = 0,33186, die latente Schmelzwärme 47,371. Seine Formel giebt für die letztere (die spec. Wärme des festen salpeters. Kali's nach Regnault = 0,23875 gesetzt) 46,462.

Person erörtert nun weiter Folgerungen aus seiner Formel, die wir schon im Vorhergehenden hervorgehoben haben, und verspricht in einer andern Abhandlung weiter zu entwickeln, dafs bei einer Temperatur von 160° unter Null gar keine Wärme mehr in den Körpern enthalten sei.

In dieser Abhandlung (1) erinnert er zuerst daran, dafs das Verhältnifs der in verschiedenen Körpern bei derselben Temperatur enthaltenen Wärmemengen annähernd durch das Verhältnifs ihrer spec. Wärmen gegeben sei; genau würde dies der Fall sein, wenn das Verhältnifs der spec. Wärmen unter einander ein constantes wäre. Ist aufser dem Verhältnifs der gesammten Wärmemengen in zwei Körpern auch noch ihre Differenz bekannt, so lassen sich erstere bestimmen. Nennt man die bei 0° in der Gewichtseinheit Eis und Wasser enthaltenen absoluten Wärmemengen x und x^1, so ist ihr Verhältnifs $\frac{x}{x^1} = \frac{0,504}{1}$ (0,504 die spec. Wärme des Eises) und ihre Differenz $x^1 - x = 79,2$ (der latenten Schmelzwärme des Wassers); daraus findet man $x = 80$ und $x^1 = 160$. Das heifst, die gesammte Wärmemenge ist also in jedem dieser Körper = 160 mal der spec. Wärme, oder : die ganze in ihnen enthaltene Wärme wird durch Erkaltung auf — 160° ausgetrieben. Also müsse — 160° der absolute Nullpunkt sein.

Person geht sodann über zur detaillirten Mittheilung seiner Versuche mit Metallen. Die Resultate weichen

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 129.

hier etwas von den früheren Angaben (S. 72 f.) ab. Sie sind (die spec. Wärme im festen Zustand nach Regnault; die letzte Columne giebt die Temperaturgrenzen, innerhalb welcher die spec. Wärme für den flüssigen Zustand gilt): Ueber specifische Wärme, Schmelzpunkt und latente Schmelz-Wärme.

Metall.	Schmelzpunkt am Quecksilb.- Thermometer.	Luft-Thermometer.	Specif. Wärme im festen Zustand.	flüssigen Zustand.	Latente Schmelz-Wärme.	
Zinn. .	235°,0	232°,7	0,0562	0,0637	14,252	250° u. 350°
Wismuth	270 ,5	266 ,8	0,0308	0,0363	12,640	280 „ 380
Blei. .	334 ,0	326 ,2	0,0314	0,0402	5,369	350 „ 450
Zink .	433 ,3	415 ,3	0,0956	—	28,13	

Die spec. Wärme der flüssigen Metalle ist zwar gröfser als die der festen, aber in keinem gröfsern Verhältnifs, als es Dulong für die Vergröfserung der spec. Wärme der Metalle, die in höheren Temperaturen fest bleiben, gefunden hat, so dafs auf Rechnung des Uebergangs aus dem festen in den flüssigen Zustand keine Vergröfserung der spec. Wärme zu setzen ist. Person äufsert sich hierüber seinen bereits (Seite 74) mitgetheilten Ansichten gemäfs, und fügt noch bei, dafs bei den Metallen keine solche Vergröfserung eintrete, die doch bei Wasser, Schwefel und Salzen sehr merklich sei, hänge wohl damit zusammen, dafs die Metalle im geschmolzenen Zustand eine nur sehr unvollkommene Flüssigkeit im Vergleich mit den letzteren Körpern zeigen.

Er bespricht dann die Bestimmung der latenten Schmelzwärme und der spec. Wärme in höheren Temperaturen mittelst der Erkaltungsmethode, welche er manchmal angewandt hat (seine meisten Bestimmungen sind nach der Mengungsmethode ausgeführt).

Es folgt die genauere Angabe seiner Versuche über die spec. Wärme flüssiger Legirungen. Die folgende Tabelle giebt die Endresultate für dieselbe (C) für 220° etwa. Person macht auf Folgendes aufmerksam : berechnet man die spec. Wärme einer Legirung aus den spec. Wärmen der Bestandtheile im festen und im flüssigen Zustand, und nennt das Resultat im erstern Fall k, im letztern K, so ist $\frac{k+K}{2}$

Ueber specifische Wärme, Schmelzpunkt und latente Schmelz-Wärme.

sehr nahe = C. Die Berechnung von k gilt für eine Temperatur, die eben so weit unter 220° ist, als diejenige über 220° ist, für welche die Berechnung von K gilt; es gestatte dies den Schlufs, die spec. Wärme der flüssigen Legirungen und die der darin enthaltenen Metalle für sich (diese als ein Gemenge im Gegensatz zur eigentlichen Legirung gedacht) seien bei derselben Temperatur gleich grofs.

Legirung.	k	K	$\frac{1}{2}(k+K)$	C
$Bi_3\,Pb_2\,Sn_2$ . . .	0,0356	0,04256	0,03908	0,03895
$Bi_2\,Pb\,Sn_2$ . . .	0,03785	0,04447	0,04116	0,04219
$Bi_3\,Pb_2$	0,03106	0,03784	0,03444	0,03503
$Bi_3\,Sn_4$	0,0415	0,04792	0,04447	0,04540

Bei der Mischung geschmolzener Metalle findet nach Person eine Temperaturerhöhung statt; wenn er in geschmolzenes Blei eine Glasröhre mit geschmolzenem Wismuth tauchte, dann durch Zerbrechen des Glases rasch eine Mischung bewerkstelligte, zeigte sich eine Temperaturerhöhung bis zu 30°. Person glaubt nicht, dafs diese Wärmeausscheidung chemischer Effect sei, sondern in geschmolzener Legirung sei weniger Wärme enthalten, als in den geschmolzenen Bestandtheilen für sich bei gleicher Temperatur. Um eine Gewichtseinheit $Pb_2\,Bi_3$ von 20° auf 330° zu erwärmen, müssen nach seinen Bestimmungen 15,748 Wärmeeinheiten hinzutreten; um eben so viel der in der Legirung enthaltenen Metalle, diese abgesondert gedacht, eben so stark zu erwärmen, 19,570 Wärmeeinheiten. Die Differenz werde bei dem Uebergang der Metalle in die Legirung frei. Für andere Legirungen (Wismuth mit Blei und Zinn, und namentlich Wismuth und Zinn) giebt die Rechnung geringere Differenzen, und die Beobachtung zeigt hier entsprechend geringere Temperaturerhöhung. Person schliefst weiter, die latente Schmelzwärme der legirten Metalle sei kleiner als die der Metalle für sich.

Er zeigt ferner, dafs diejenigen Legirungen, welche nicht (wie Rudberg zuerst beobachtete) einen Ausscheidepunkt haben, d. h. nicht erst Einem, dann erst einem an-

Ueber specifische Wärme, Schmelzpunkt und latente Schmelz-Wärme.

dem Theil nach fest werden, sondern Einen festen Erstarrungspunkt haben, — dafs diese nach dem Erstarren eine Zersetzung erleiden (1). Die Legirung $Bi_3 Pb_2 Sn_2$ kühlt sich, fest geworden, bis 57° ruhig ab, dann wird das Thermometer stationär oder steigt selbst, und die Legirung dehnt sich aus und sprengt das Gefäfs, in dem sie enthalten ist, falls es von Glas oder dünnem Metall ist. In Wasser gegossene Legirung zeigt die Erwärmung erst bei niedrigerer Temperatur, sie kann aber dann 30 und mehr Grade betragen. Die Legirung enthält, nach dem Schmelzen erstarrt, einige Grade unter dem Erstarrungspunkt (vor der Wärmeausscheidung) eine gröfsere Wärmemenge und ergiebt bei dem Versuche eine gröfsere spec. Wärme, als wenn sie nach völligem Erkalten (und der Wärmeausscheidung) wieder bis zu demselben Grade erhitzt wird. Unter den ersteren Umständen wurde der erste, unter den letzteren die andern Versuche in der folgenden Tabelle mit $Bi_3 Pb_2 Sn_2$ (Schmelzpunkt 96°) angestellt. Diese Versuche zeigen übrigens, dafs bei dem Erhitzen schon unter dem Schmelzpunkt Wärme gebunden wird, wahrscheinlich unter Vereinigung der Ausscheidungsproducte, die sich bei dem Abkühlen in niedrigerer Temperatur bilden. (T bedeutet den Schmelzpunkt, c die specifische Wärme, $\triangle$ das Temperaturintervall, für welches sie bestimmt wurde, k die spec. Wärme, wie sie sich aus der der Bestandtheile berechnet; für weitere Abstände vom Schmelzpunkt stimmen c und k überein.)

Legirung	$\triangle$	c	Legirung	T	$\triangle$	c	k
$Bi_3 Pb_2 Sn_2$	95° u. 25°	0,1054	$Bi_3 Pb_2$.	122°,4	99° u. 17°	0,0317	0,0311
„	95 „ 23	0,0710	„	„	99 „ 16	0,0316	„
„	94 „ 22	0,0690	$Bi_3 Sn_4$.	135,3	99 „ 17	0,0450	0,0415
„	82 „ 14	0,0598	$Bi Pb Sn_2$	145 ?	53 „ 17	0,0429	0,0401
„	51 „ 19	0,0374	„	„	51 „ 19	0,0417	„
„	51 „ 12	0,0377					

Person hat sich weiter bemüht, für einige Legirungen sowohl die latente Schmelzwärme als auch die Wärme zu

(1) Vorläufige Nachricht hierüber: Compt. rend. XXV, 444; Pogg. Ann. LXXIII, 472.

Ueber specifische Wärme, Schmelzpunkt und latente Schmelz-Wärme.

bestimmen, welche nach dem Erstarren bei der Zersetzung frei wird. Er findet

für $Bi_3 Pb_2 Sn_2$ erstere = 4,50, letztere = 3,16
$Bi_2 Pb Sn_2$ „ „ 4,69, „ „ 2,8

Er bespricht endlich noch in dieser Abhandlung die von Rudberg aufgestellte Ansicht (vergl. Seite 70). über den Zusammenhang zwischen den Schmelzpunkten von Legirungen und ihren Bestandtheilen. Er berücksichtigt nicht, dafs man zur Zeit Rudberg's fast allgemein dem Wismuth ein anderes Atomgewicht beilegte, als jetzt, und dafs sonach die von Rudberg durch Formeln ausgedrückten Wismuthlegirungen eine andere Zusammensetzung haben, als er ihnen beilegt; seine Bemerkungen darüber, dafs Rudberg an einigen Legirungen gewisse Eigenschaften übersehen habe, sind defshalb ungegründet. Uebrigens bringt Person mehrere Bestätigungen für Rudberg's Ansicht. Nach des ersteren Bestimmungen sind die Schmelzpunkte

Für	Bi=266°,8	Sn=232°,7		Sn=232°,7	Pb=326°,2		Bi=266°,8	Pb=326°,2
$B_3 Sn_4$=	135 ,3	135 ,3	$Sn_3 Pb$=	182 ,8	182 ,8	$Bi_3 Pb_2$=	122 ,4	122 ,4
	131 ,5	97 ,4		49 ,9	143 ,4		144 ,4	203 ,8
Es ist 3 .	131 ,5 =	394 ,5	Es ist 3 .	49 ,9 =	149 ,7	Es ist 3 .	144 ,4 =	433 ,2
4 .	97 ,4 =	389 ,6				2 .	203 ,8 =	407 ,6

Die Person'schen Resultate in der zweiten dieser Zusammenstellungen stimmen in allen Einzelnheiten recht gut mit den von Rudberg für dieselben Substanzen gemachten Angaben.

Schmelzpunkt, spec. Wärme u. latente Wärme d. Phosphors.

Desains (1) bestimmte den Schmelzpunkt des Phosphors zu 44°,2; nach Beobachtungen der Erkaltungszeiten von festem und von geschmolzenem (unter dem Schmelzpunkt noch flüssigem) Phosphor hält er die spec. Wärme dieses Körpers in beiderlei Zuständen für gleich (im Widerspruch mit Person, vergl. Seite 79), und bestimmte sie nach der Erkaltungsmethode zu 0,2. Die latente Schmelzwärme bestimmte er aus der Temperaturerhöhung, welche

(1) Compt. rend. XXIII, 149; Instit. 1846, 247; Arch. ph. nat. II, 409; Ann. ch. phys. [3] XXII, 432; Pogg. Ann. LXX, 315.

unter den Schmelzpunkt erkalteter flüssiger Phosphor bei dem Erstarren zeigte, zu 5,4, nach der Mengungsmethode zu 5,06.

Spec. Wärme von Verbindungen.

Woestyn (1) hat [unbekannt mit den früheren Untersuchungen Schröder's (2)] den Zusammenhang zwischen der spec. Wärme von Verbindungen und derjenigen ihrer Bestandtheile untersucht. Er stellt als Gesetz auf : Wenn A das Atomgewicht und C die spec. Wärme einer Verbindung bedeuten, a_1, a_2, a_3.... die Atomgewichte (3) und c_1, c_2, c_3 .... die spec. Wärmen der darin enthaltenen Elemente, n_1, n_2, n_3 die Zahlen, welche angeben, wie viel Atome jedes Elements in einem Atome der Verbindung enthalten sind, so sei

$$AC = n_1 a_1 c_1 + n_2 a_2 c_2 + n_3 a_3 c_3 \ldots\ldots$$

Zur Beweisführung vergleicht er (mit Zugrundelegung der von Regnault gefundenen Resultate) die für mehrere Verbindungen und Legirungen berechneten Werthe von AC mit den empirisch gefundenen. Aus dem Gesetz folgt weiter, dafs, wenn man die Formeln und die Werthe für AC von Verbindungen von einander abzieht, für dieselben Differenzen der Formeln auch gleiche Differenzen der Werthe AC sich ergeben müssen. Endlich läfst sich auf Grund dieses Gesetzes das Produkt aus der spec. Wärme und dem Atomgewicht für einen Bestandtheil einer Verbindung finden, wenn dies Produkt für die Verbindung und für die andern Bestandtheile bekannt ist. Die von Woestyn zur Begründung des Gesetzes und dieser Folgerungen mitgetheilten Rechnungen ergaben Resultate, welche mit den Beobachtungen, respective unter sich, recht genügend übereinstimmen.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 295; Pogg. Ann. LXXVI, 129; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 175. — (2) Pogg. Ann. LII, 269. — (3) Die Atomgewichte mehrerer Elemente (Sb, Bi, Ag, K, Na, Cl, Br, J, N) nimmt Woestyn halb so grofs, als ihr Aequivalentgewicht, wie diefs auch Regnault in seinen Arbeiten über specifische Wärme vorgezogen hat.

Spec. Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

Regnault (1) hat die spec. Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen genauer bestimmt. Aus seinen Versuchen geht hervor, dafs die Quantität Wärme Q, welche 1 Gewichtseinheit Wasser von T° bei dem Erkalten auf 0° verliert, in Wärmeeinheiten ausgedrückt ist durch

$$Q = T + 0{,}00002\ T^2 + 0{,}0000003\ T^3$$

und die specifische Wärme C des Wassers bei T° durch

$$C = 1 + 0{,}00004\ T + 0{,}0000009\ T^2$$

nach welchen Formeln sich folgende zusammengehörige Werthe ergeben.

T	Q	C	T	Q	C	T	Q	C
0°	0,000	1,0000	100°	100,500	1,0130	200°	203,200	1,0440
50	50,087	1,0042	150	151,462	1,0262	230	234,708	1,0568

Spec. Wärme verschiedener Flüssigkeiten.

H. Kopp (2) hat die spec. Wärme folgender Flüssigkeiten bestimmt (die dritte Columne giebt an, innerhalb welcher Temperaturen) :

Quecksilber . .	0,0332	44° u. 24°	Ameisenäther .	0,513	39° u. 20°
Holzgeist . .	0,645	43 „ 23	Essigholzäther .	0,507	41 „ 21
Alkohol . . .	0,615	43 „ 23	Essigäther . .	0,496	45 „ 21
Fuselalkohol .	0,564	44 „ 26	Butterholzäther.	0,487	45 „ 21
Ameisensäure .	0,536	45 „ 24	Valerianholzäther	0,491	45 „ 21
Essigsäure . .	0,509	45 „ 24	Aceton . . .	0,530	41 „ 20
Buttersäure . .	0,503	45 „ 21	Benzol . . .	0,450	46 „ 19
Schwefelsäure .	0,343	46 „ 21	Senföl . . .	0,432	48 „ 23

Andrews (3) bestimmte die spec. Wärme des Broms zwischen 45 und 11° zu 0,107.

Spec. Wärme von Gasen.

Favre und Silbermann (4) haben einen Apparat beschrieben, die spec. Wärme von Gasen unter verschiedenem Druck zu bestimmen. Die damit erhaltenen Resultate werden sie später mittheilen.

(1) Relation etc. (vgl. S. 70), 729. — (2) Pogg. Ann. LXXV, 98; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 177. — (3) Chem. Soc. Qu. J. I, 18; Pogg. Ann. LXXV, 335; Pharm. Centr. 1848, 702. — (4) Compt. rend. XXVII, 56.

Regnault (1) hat ausgedehnte Versuche über die latente Wärme des Wasserdampfes angestellt, namentlich über die Gröfse derselben bei gesättigtem Dampf unter verschiedenem Druck. Zwei Ansichten waren in dieser Beziehung früher aufgestellt worden. Watt behauptete, die Quantität Wärme, welche man der Gewichtseinheit Wasser von 0° zuführen müsse, um sie in Dampfzustand unter irgend einem Druck zu versetzen, sei stets dieselbe; d. h. die Summe der latenten und der durch das Thermometer angezeigten Wärme im gesättigten Wasserdampf sei, unabhängig von der Temperatur desselben, eine constante. Southern behauptete im Gegentheil, diese Summe sei nach der Temperatur veränderlich, insofern sie ausgedrückt sei durch die am Thermometer angezeigte Wärme des Wasserdampfes (seine Temperatur) und seine latente Wärme, welche letztere constant sei. Also nach Watt ist für gesättigten Wasserdampf bei jeder Temperatur die Gesammtmenge der darin enthaltenen Wärme gleich grofs, nach Southern die latente Wärme. Siedon: latente Dampfwärme des Wassers.

Regnault fand, dafs die Erfahrung keine dieser beiden Ansichten bestätigt. Seine Versuche ergeben, dafs 1 Gewichtseinheit gesättigter Dampf von T° eine Wärmemenge $\lambda = 606{,}5 + 0{,}305$ T (in Wärmeeinheiten) mehr besitzt, als 1 Gewichtseinheit Wasser von 0°. Zieht man von λ ab die Wärmemenge, welche 1 Gewichtseinheit Wasser von T° mehr enthält, als 1 Gewichtseinheit Wasser von 0° (und welche jetzt aus Regnault's Arbeiten über die spec. Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen genauer bekannt ist), so erhält man L, die latente Verdampfungswärme des Wassers für T°. Es sind für gesättigten Wasserdampf von der Temperatur T° und der entsprechenden Spannkraft E in Millimetern oder Atmosphären die Werthe für λ und L nach Regnault's Bestimmungen :

(1) Relation etc. (vgl. S. 70), 635 ss., 748.

Latente Dampfwärme des Wassers.

T	E		λ	L	T	E		λ	L
	mm	atm.				mm	atm.		
0°	4,60	0,006	606,5	606,5	150°	3581,23	4,712	652,2	500,7
50	91,98	0,121	621,7	571,6	200	11688,96	15,380	667,5	464,3
100	760,00	1,000	637,0	536,5	230	20926,40	27,535	676,6	441,9

Pouillet (1) hat die latente Verdampfungswärme hauptsächlich von dem theoretischen und mathematischen Gesichtspunkt aus betrachtet, und diese Betrachtungen mit früheren Versuchen anderer in Verbindung gebracht. Ein Auszug aus dieser Abhandlung ist nicht wohl zu geben, ebensowenig aus einer Notiz von Lubbock (2) über die Wärme der Dämpfe. Wir heben hier nur hervor, dafs auch Pouillet zu dem Resultate kommt, gesättigter Wasserdampf enthalte eine um so gröfsere Gesammtwärmemenge und habe eine um so kleinere latente Wärmemenge, je höher die Temperatur ist; bei Kohlensäuredampf nehme im Gegentheil die Gesammtwärmemenge ab mit dem Steigen der Temperatur, und ebenso verhalte sich der Dampf des condensirten Stickoxyduls. Die latente Wärme des Wasserdampfs bei 0° fand er = 560 (von Regnault's genauerer Bestimmung stark abweichend).

Latente Dampfwärme verschiedner Körper.

Andrews (3) hat die latente Dampfwärme und mehrere andere Eigenschaften einiger Flüssigkeiten untersucht. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in einem kleinen Kolben zum Sieden gebracht, dessen Hals in eine Vorlage mit aufwärtsgehendem Schlangenrohr (beides von Glas) mündete, welche beide in einem Gefäfs mit Wasser sich befanden. Die Temperaturzunahme des letztern wurde ermittelt, die Quantität des Dampfs, welcher die Temperaturzunahme hervorgebracht hatte, durch Wägung der Vorlage vor und nach dem Versuch bestimmt. Ein Schirm schützte das Gefäfs mit Wasser vor Erwärmung von dem Kolben her. Die nöthigen Correctionen für Wärmeverlust des Wassers wäh-

(1) Compt. rend. XXIV, 915; Pogg. Ann. Ergänzungs-Bd. II, 579. — (2) Phil. Mag. [3] XXXI, 90. — (3) Chem. Soc. Qu. J. I, 27; Pogg. Ann. LXXV, 501; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 696.

rend des Versuchs u. a. wurden angebracht. — Die Siedepunkte wurden im Dampf genommen. — Die specifische Wärme wurde bestimmt, indem die erhitzte Flüssigkeit schnell in ein Glasröhrchen gegossen wurde welches in Wasser tauchte, und die Temperaturerhöhung des letztern und das Gewicht der in das Glasröhrchen gegossenen Flüssigkeit u. s. w. bestimmt wurden. Andrews erhielt folgende Resultate : Latente Dampfwärme verschiedener Körper.

Substanz.	Latente Wärme. A	Latente Wärme. B	Siedepunkt.	Specif. Wärme.
Wasser	535,9	318,3	100° bei 760mm	1,00
Alkohol	202,4	324,2	77,9 „ 760	0,617
Brom	45,6	269,6	58 „ 760	0,107
Chlorphosphor (PCl_3). .	51,4	244,4	78,5 „ 767	—
Zinnchlorid	30,5	253,5	112,5 „ 752	—
Schwefelkohlenstoff . .	86,7	254,9	46,2 „ 769	—
Aether.	90,5	268,2	34,9 „ 752	0,517
Jodäther	46,9	254,7	71,3 „ 760	—
Oxaläther.	72,7	291,4	184,4 „ 779	0,457
Essigäther	92,7	287,9	74,6 „ 762	0,474
Ameisenäther	105,3	290,3	54,3 „ 762	0,485
Holzgeist	263,7	303,5	65,8 „ 767	0,613
Jodholzäther (C_4H_3J). .	46,1	252,8	42,2 „ 752	—
Essigholzäther	110,2	303,6	55 „ 762	—
Ameisenholzäther . . .	117,1	282,8	32,9 „ 752	—

A giebt die latente Wärme für die Gewichtseinheit, B für gleiche Volume des Dampfs (1 Liter) bei der Siedetemperatur.

Person (1) hat unter der Voraussetzung, der absolute Nullpunkt liege bei — 160°, für den Zusammenhang der latenten Dampfwärme mit dem Siedepunkt und der spec. Wärme im flüssigen und im dampfförmigen Zustand eine analoge Formel aufgestellt, wie für die latente Schmelzwärme (Seite 73). Er betrachtet die latente Dampfwärme als den Unterschied der gesammten Wärme in der Flüssigkeit und der des Dampfs bei der Siedetemperatur. Heifst letztere T°, der mittlere Unterschied der spec. Wärmen der Flüssigkeit und des Dampfs d, so sei die latente Dampf- Latente Dampfwärme.

(1) Compt. rend. XXIII, 337; Instit. 1846, 277; Pogg. Ann. LXX, 302.

Latente Dampfwärme. wärme L = (160+T) d. Er berechnet d für mehrere Substanzen, deren Siedepunkt T, deren specifische Wärme im flüssigen Zustand und deren latente Dampfwärme bekannt ist, bezieht aber L und d hier nicht auf Gewichtseinheiten, sondern auf Atomgewichte (für welche er die Formeln so annimmt, dafs sie zwei Volumen im Dampfzustand entsprechen, und wo er O = 1, H = 0,125, C = 0,75 u. s. w. setzt); die Colummne G. W. giebt die Gesammtwärme, welche bei dem Siedepunkt in Einem Atomgewicht Dampf enthalten ist [d. i. (160+T) . A . c+L, wenn A das Atomgewicht, c die spec. Wärme im flüssigen Zustand bedeutet].

Substanz.	T	L	G.W.	d	Substanz.	T	L	G.W.	d
Aether . . .	35°,7	426	898	2,17	Terpenthinöl	156°,8	653	1764	2,06
Schwefelkohlenst.	46 ,6	502	719	2,42	Schwefel. .	316 ,0	724	1392	1,52
Holzgeist . . .	66 ,5	582	866	2,56	Schwefelsäure	326 ,0	748	1791	1,53
Alkohol . . .	78 ,8	597	1024	2,50	Quecksilber.	350 ,0	775	988	1,52
Wasser. . . .	100,0	602	892	2,31					

Er findet, dafs sich d wenig und regelmäfsig ändere, und dafs die Gesammtwärme für mehrere Dämpfe, welche in Beziehung auf Zusammensetzung und Temperatur sehr verschieden sind, nahe dieselbe sei.

Person hatte schon 1843 behauptet, dafs die latente Dampfwärme gleich sei für Substanzen von gleichem Siedepunkt, und bei den übrigen Körpern mit den Siedepunkten sich ändere. Er führte zur Unterstützung dieser Behauptung später (1) eine Reihe von Substanzen an, für welche ihm Favre und Silbermann Siedepunktsbeobachtungen mitgetheilt haben. Die Formeln und Atomgewichte beziehen sich auf die im zunächst vorherstehenden angegebenen Annahmen.

(1) Compt. rend. XXIII, 524; Instit. 1846, 302; Pogg. Ann. LXX, 386; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 185.

Latente Dampfwärme.

Substanz.	Zusammensetzung.	Siedepunkt.	Latente Wärme für das Atomgewicht.	Latente Wärme für die Gewichtseinh.
Aether	$C_4 H_5 O$	35°,6	421,3	91,1
Holzgeist	$C H_2 O$	66 ,5	527,7	263,8
Essigäther	$C_4 H_4 O_2$	74 ,0	582,0	105,8
Alkohol	$C_2 H_3 O$	78 ,4	598,8	208,3
Butterholzäther . .	$C_3 H_5 O_2$	93 ,0?	556,5	87,3
Wasser	HO	100	603,0	536,0
Ameisensäure . . .	$C_2 H_2 O_4$	100 ,0	694,0	120,7
Amyloxyd	$C_{10} H_{11} O$	113 ,0	685,0	69,4
Essigsäure	$C_2 H_2 O_2$	120 ,0	382,0	101,9
Fuselalkohol . . .	$C_5 H_6 O$	132 ,0	606,8	121,4
Terpenthinöl . . .	$C_{20} H_{16}$	156 ,0	584,0	68,7
Tereben.	$C_{20} H_{16}$	156 ,0	571,0	67,2
Citronenöl	$C_{20} H_{16}$	165 ,0	595,0	70,0
Buttersäure . . .	$C_4 H_4 O_2$	164 ,0	632,0	114,9
Valeriansäure . . .	$C_5 H_5 O_2$	175 ,0	660,0	103,5
Kohlenwasserstoff .	$C_{12} H_{12}$	198 ,0	629,0	59,9
Kohlenwasserstoff .	$C_{15} H_{15}$	255 ,0	783,0	59,7
Aethalalkohol . . .	$C_{16} C_{17} O$	360 ,0?	884,0	58,4

Im Allgemeinen nehme die latente Wärme (für das Atomgewicht) zu wie der Siedepunkt; die Ausnahmen erklärt Person in folgender Weise. Bei der Essigsäure wirke der Umstand ein, dafs die angenommene Formel bei dem Siedepunkt nicht genau 2 Volumen Dampf entspreche (er erinnert an die von Cahours und Bineau ermittelte Veränderlichkeit der Dampfdichte dieser Säure). Dasselbe gelte für die Buttersäure, und wohl auch für den Butterholzäther (letzteres schwerlich; die Veränderlichkeit der relativen Dampfdichte mit der Temperatur ist bei Aetherarten keineswegs gefunden worden). Die Ameisensäure habe Wasser enthalten. Für das Terpenthinöl erhalte man ein passendes Resultat, wenn man die latente Wärme für die Gewichtseinheit nach Despretz = 76,8 setze. — Im Allgemeinen befolge die latente Dampfwärme die Reihenfolge der Siedepunkte.

L. Smith (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs Wasser im luftleeren Raum auch ohne Gegenwart von Sub-

(1) Sill. Am. J. [2] I, 265; Pogg. Ann. LXX, 174; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 185.

stanzen, welche den Wasserdampf absorbiren, zum Gefrieren gebracht werden kann, wenn es sich in einem Gefäſs befindet, dessen Inneres mit einer Ruſsschicht überzogen ist.

Sphäroidaler Zustand.

Boutigny (1) giebt für die Erscheinung, welche früher meistens als Leidenfrost'scher Versuch bezeichnet wurde, folgende Definition : Ein auf eine heiſse Fläche gebrachter Körper ist im sphäroidalen Zustand, wenn er abgerundete Form annimmt, und sich auf jener Fläche auſserhalb der Sphäre physikalischer und chemischer Thätigkeit hält; dann reflectirt er die strahlende Wärme, und seine Moleküle sind in Beziehung auf die Wärme in stabilem Gleichgewicht, d. h. seine Temperatur ist unveränderlich oder nur innerhalb enger Grenzen wechselnd.

Mittelst einer Mischung von Aether und condensirter Kohlensäure, welche in einem glühenden Platintiegel sich im sphäroidalen Zustande befand, brachte Faraday (2) Quecksilber in wenigen Secunden zum Gefrieren. Ein seltsamer Versuch, wo Quecksilber aus einem rothglühenden Tiegel gefroren heraus kommt.

Moritz (3) hat angegeben, daſs der sphäroidale Zustand des Wassers auch auf Glas leicht hervorgebracht werden kann, wenn man siedendes Wasser auf das erhitzte Glas bringt.

Stossen bei dem Sieden.

Die Beobachtung, daſs von Luft befreite Flüssigkeiten bis über ihren Siedpunkt sich erhitzen lassen, ohne zu sieden, hatte Donny (4) zu der Ansicht geführt : die Flüssigkeiten besäſsen eine ungleich stärkere Cohäsion, als man ihnen zuschreibe; Dampfbildung gehe nur an der Oberfläche von Flüssigkeiten, oder wo sich eine Luftblase in ihnen vorfinde, vor sich; der Siedepunkt sei abhängig von der Menge absorbirter Luft; wenn wenig Luft mehr in der Flüssigkeit enthalten sei, und nur in längeren Zwischen-

(1) Compt. rend. XXVI, 320; J. chim. méd. [3] V, 3. — (2) Ann. ch. phys. [3] XIX, 383; Pogg. Ann. LXX, 580; J. pr. Chem. XL, 374. — (3) Pogg. Ann. LXXII, 112. — (4) Ann. ch. phys. [3] XVI, 167; Pogg. Ann. LXVII, 562.

räumen eine solche Blase und damit Dampf sich bilde, trete das sogenannte Stofsen bei dem Sieden ein. Louyet (1) bestreitet diese Ansichten und sucht die Erklärung dafür, dafs sich manchmal Flüssigkeiten bis über ihren Siedepunkt erhitzen lassen und dann mit Stofsen sieden, in gröfserer Attraction der Gefäfswände zu der Flüssigkeit. Stossen bei dem Sieden.

Redwood (2) empfiehlt den Gebrauch inwendig mit Silber oder Platin überzogener Glasgefäfse zur Destillation solcher Substanzen, welche leicht mit Stofsen sieden.

Verflüchtigung fixer Substanzen mit Wasserdampf.

Es ist bekannt, dafs einige Körper, z. B. Borsäure, welche an sich sehr feuerbeständig sind, in einer Flüssigkeit aufgelöst bei dem Erhitzen sich mit den Dämpfen des Lösungsmittels verflüchtigen. Larocque (3) hat gefunden, dafs dies für eine grofse Anzahl von Körpern der Fall ist.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt.

H. Kopp (4) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs die Siedepunkte analoger Chlor- und Bromverbindungen um 32°, 2 . 32 = 64° oder 3 . 32 = 96° verschieden sind, je nachdem 1, 2 oder 3 Atome Chlor in der einen durch Brom in der andern vertreten sind.

Babo (5) hat die Spannkraft der Dämpfe von Salzlösungen mit der von Wasserdampf verglichen. Bei der Temperatur, wo eine Salzlösung siedet, und der aus ihr sich entwickelnde Dampf also dem Druck Einer Atmosphäre das Gleichgewicht hält, hat Wasserdampf eine höhere Spannkraft; Babo hat untersucht, welcher Zusammenhang zwischen der Differenz dieser beiden Gröfsen und der Menge des Salzgehalts stattfindet. Er fand, dafs für eine Zunahme dieser Differenz nach einer geometrischen Reihe auch die Salzmengen, welche zu 100 Gewichtstheilen Wasser gesetzt die betreffenden Lösungen bilden, eine geometrische Reihe befolgen (die Siedepunkte der Salzlösungen von verschiedener Concentration entnahm er aus Legrand's Angaben,

(1) Instit. 1848, 294. — (2) Pharm. J. Trans. VIII, 78. — (3) J. pharm. [3] XIV, 345. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 356; Pharm. Centr. 1849, 123. — (5) Ueber die Spannkraft des Wasserdampfs in Salzlösungen, Freiburg i. B. 1847.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt.

welche er bei verschiedenen Controllversuchen richtig fand). Zur Verdeutlichung geben wir folgende Tabelle, wo A den Siedepunkt einer Salzlösung bei 760^{mm}, die auf 100 Wasser C Chlorcalcium enthält, B die dieser Temperatur zugehörige Spannkraft des Wasserdampfs (in Atmosphären zu 760^{mm}) bedeutet.

A	B	C beobachtet	C berechnet
102°,5	1,1	19,05	19,05
105 ,1	1,2	29,72	29,09 = 19,05 × 1,526
110 ,0	1,4	44,0	44,42 = 19,05 × $1,526^2$
117 ,7	1,8	66,7	67,84 = 19,05 × $1,526^3$
129 ,7	2,6	103,67	103,59 = 19,05 × $1,526^4$
146 ,5	4,2	157,95	158,19 = 19,05 × $1,526^5$

Die Menge Salz ist also durch $S \times F^n$ ausdrückbar, die mit 100 Wasser eine bei derjenigen Temperatur siedende Lösung giebt, bei welcher die Elasticität des Wasserdampfs $= 1 + (0,1 \times 2^n)$ Atmosphären ist. Babo hat die Gröfsen S und F für folgende Salze (alle wasserfrei gedacht) ermittelt:

	S	F		S	F
Chlorcalcium	19,05	1,526	Salpeters. Kali	34,30	2,31
Chlorstrontium	28,65	1,55	„ Natron	23,45	1,999
Kohlens. Kali	28	1,55	„ Kalk	38	1,58
Essigs. Kali	24,30	1,73	„ Ammoniumoxyd	25,9	2,083

Nach ihm findet ein Zusammenhang zwischen den Gröfsen F und den spec. Volumen der Salze statt, insofern die Werthe $F^{1,7}$ den spec. Volumen nahezu proportionirt seien.

Für niedrigere Temperaturen als die Siedepunkte fand Babo, dafs bei Chlorcalciumlösungen von verschiedener Concentration die Verminderung der Dampfelasticität immer in demselben Verhältnifs stattfindet; eine Chlorcalciumlösung z. B., welche bei der Temperatur 118° siedet, wo die Spannkraft des Dampfes von reinem Wasser = 1,8 Atmosphären ist, scheint bei jeder Temperatur Dampf von der 1,8 mal kleineren Spannkraft als reines Wasser zu geben. Für die Lösungen anderer Salze findet eine solche einfache Beziehung nicht statt. Wir geben hier noch Babo's Bestim-

mungen für die Spannkraft des Dampfs aus Chlorcalciumlösung A (Siedepunkt 118°), B (110°), C (105°), in Millimetern ausgedrückt, für verschiedene Temperaturen :

	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°
A . .	28	38	49	62	79	100	123
B . .	38	50	65	81	103	127	159
C . .	—	58	76	97	125	150	188

Spannkraft der Dämpfe.

Farey (1) theilt folgende Resultate von Messungen von Dampfelasticitäten mit, welche Southern, ein in der Maschinenfabrik Watt's beschäftigter Mathematiker, im Jahr 1814 erhalten hatte :

Atmosphäre.	Druck in engl. Zollen Quecksilber.	Temperatur° C.
1	29,8	100
2	59,6	121,25
4	119,2	145,2
8	238,4	173,1

Alexander (2) giebt eine Interpolationsformel für die Spannkraft des Wasserdampfs :

$$p = \left(\frac{t}{180} + \frac{990}{1695}\right)^6$$

worin p die Spannkraft in engl. Zollen, t die Temperatur nach Fahrenheit, 180 den bekannten Fundamentalabstand dieser Thermometerscale, 990 die latente Dampfwärme, 1695 die Volumvergröfserung beim Uebergang von Wasser in Dampf bedeutet. — Die Formel pafst ziemlich gut, für niedere Temperaturen sowohl als für höhere; die theoretische Ableitung derselben jedoch ist unverständlich und ohne Werth. Die Form des Ausdrucks ist keineswegs neu, da sie im Wesentlichen mit den Formeln von Young (3), Coriolis (4), Tredgold (5), Mellet (6), Spasky (7) und Dulong (8)

(1) Phil. Mag. [3] XXX, 113. — (2) Sill. Am. J. [2] VI, 210; Phil. Mag. [3] XXXIV, 1 und 98. — (3) Pogg. Ann. XXVII, 21. — (4) Gehler's phys. Wörterb. X, 1065. — (5) Pogg. Ann. XXVII, 22. — (6) Pogg. Ann. XXVII, 22. — (7) Pogg. Ann. XXX, 333. — (8) Pogg. Ann. XVIII, 437; XXVII, 23.

Spannkraft der Dämpfe.

übereinstimmt. — Alexander hat zum Behufe der Vergleichung mit seiner Formel die Messungen von Watt (1774), Robison (1778), Betancourt (1790), Southern (1797—1803), Dalton (1801 und 1820), Ure (1818), Arzberger (1819), Taylor (1822), der französischen Akademiker (1829), des Franklin Instit. (1836) und von Regnault (1844) in einer Tafel zusammengestellt.

Shortrede (1) hat eine kritische Arbeit bezüglich der verschiedenen Formeln für die Spannkraft der Wasserdämpfe geliefert. Er selbst giebt eine Formel, ganz ähnlich der von Magnus; für die Temperaturen des Quecksilberthermometers und den Atmosphärendruck von $0{,}76^m$ als Einheit nämlich $\log A = 5 - \frac{1625}{225 + t}$ für die hunderttheilige Scale, oder $\log A = 6{,}47712125 - \frac{2925}{373 + t}$ für die Fahrenheit'sche Scale und die Elasticität in englischen Zollen Quecksilber.

Faraday hatte an Blattgold, welches sich unter 0° über Quecksilber befand, keine Veränderung bemerkt, und daraus geschlossen, dafs sich bei dieser Temperatur keine Quecksilberdämpfe mehr bilden. G. Karsten nahm wahr (2), dafs Quecksilber noch unter 0° auf einer darüber befindlichen Daguerreotypplatte das Lichtbild zum Vorschein bringt, und also bei dieser Temperatur noch verdunstet.

Thaubildung.

Melloni (3) hat — veranlafst durch ein Ankämpfen gegen die Theorie der Thaubildung von Wells, welches, andern Orts längst aufgegeben, in Italien noch hier und da fortzudauern scheint — jene Theorie einer Revision unterworfen und sie nicht nur in allem Wesentlichen bestätigt, sondern auch mit einigen genaueren Bestimmungen und eignen Ansichten bereichert. — Sein Apparat bestand aus drei übereinstimmenden Thermometern, deren Behälter mit fingerhutartigen glattpolirten Gefäfsen von Silber umgeben waren, während Cylinder von Weifsblech die Stiele

(1) Instit. 1848, 220. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 245. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXI, 145; XXII, 129, 467; Compt. rend. XXIV, 530, 641; XXV, 499; Pogg. Ann. LXXI, 416; LXXIII, 467.

der Thermometer, welche die Theilung trugen, umschlossen. Die Metallhülle des einen Thermometers war berufst, die der beiden andern waren blank; die Instrumente wurden in drei nach oben konisch sich erweiternde Büchsen von Weifsblech, welche auf dünnen Metallfüfsen ruhten, durch eine seitliche Oeffnung in horizontaler Lage eingeschoben. So lange die drei Büchsen oben mit Deckeln verschlossen waren, zeigten die Thermometer eine gleiche Temperatur; wurden dagegen die Deckel über dem berufsten und dem einen metallischen Thermometer weggenommen, so sank die Temperatur des letzteren um 0°,108, die des berufsten dagegen um 3°,581, ein offenbarer Beweis, dafs die Strahlung, nicht die Berührung mit der äufseren Luft, die Ursache der Temperaturdifferenz ist. Thaubildung.

Melloni fand, dafs die Strahlung gegen einen kreisförmigen Raum von 30° bis 35° scheinbarem Halbmesser, vom Zenith aus gerechnet, am Stärksten ist, indem die Unterschiede der Thermometer sehr klein werden und verschwinden, wenn man die Axen der Blechbehälter der Horizontalen nähert, oder wenn Wolken jenem Theile des Himmelraumes sich nähern und ihn überziehen.

Stets ging die Abkühlung der Bethauung voran, und die geringe Strahlung der Metalle erklärt vollkommen, warum sich dieselben nicht bethauen. Folgender Versuch beweist diefs unwiderleglich. Eine Weifsblechscheibe wurde einerseits auf ihrem centralen Theile gefirnifst, und in einigem Abstande darüber an derselben Axe ein blankes Metallplättchen befestigt, welches von dem gefirnifsten Theile noch einen Ring frei liefs, das Ganze dann in einer heitern windstillen Nacht senkrecht aufgestellt. — Der Thau, welcher sich auf dem freien befirnifsten Theil alsbald absetzte, verbreitete sich nach dem blanken metallischen Rande hin, mehr als nach dem geschützten centralen Theile welcher sich nur durch Leitung abkühlen konnte. Genau dieselben Erscheinungen wiederholten sich auf der

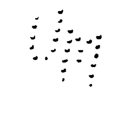
Thaubildung. untern, dem Boden zugekehrten blanken Seite der Metallscheibe; auch hier blieb der centrale Theil trocken. Die obere Metallplatte, welche blank polirt war, beschlug sich gar nicht mit Thau. Dieser einfache Versuch umfafst alle Verhandlungen der Physiker über den Ursprung des Thaues, insofern er zeigt, dafs der Thau weder von Oben herabfällt, noch von unten aufsteigt, und dafs die Metalle keineswegs eine eigenthümliche abstofsende Kraft auf den Wasserdampf äufsern (1).

Melloni bemerkt, dafs er zwischen der Temperatur der ausstrahlenden Körper und derjenigen der umgebenden Luft nie gröfsere Unterschiede als 1° bis 2° gefunden, und dafs Wilson und Wells solche von 7° bis 8° nur darum beobachtet hätten, weil sie die Thermometer in sehr ungleichem Abstande vom Boden anbrachten. Bei einer so geringen Differenz von 2° bedarf es freilich eines besondern Nachweises, wie hierdurch eine Verdichtung des Wasserdampfs und reichliche Bethauung herbeigeführt werden könne, und es ist nöthig die Theorie unter einem etwas veränderten Gesichtspunkt aufzufassen. Melloni bemerkt zuvörderst, dafs jene Temperaturdifferenz zwischen den ausstrahlenden Körpern und der umgebenden Luft von der Temperatur dieser letztern unabhängig sei, und führt zum Beleg Beobachtungen von Parry und Scoresby sowie von Pouillet an. Eigne Beobachtungen mit Thermometern, deren Gefäfse mit Baumwolle und Wolle in verschieden dichtem Zustande umwickelt waren, ergaben die stärkste Temperatursenkung, wenn die Hülle am Lockersten war. Es ist hier die zwischen den Fasern beharrende und abgekühlte Luftschichte,

(1) Zantedeschi bestreitet übrigens das Resultat des angeführten Versuches und behauptet, er habe die obere Scheibe, auch den gefirnifsten Theil, jedesmal bethaut gefunden, wenn der Thau sich überhaupt in der betreffenden Nacht bis zur Höhe der Scheibe erhoben habe; Z. vertheidigt die Entstehung des Thau's aus den vom Boden ausgehauchten Wasserdämpfen (Arch. ph. nat. VII, 59. Delle alterazione fatte dal Sign. Melloni alle dottrine sulla rugiada e sulla brina dei Sign. Fusiniere et Zantedeschi; L'ipotesi di Wells; in Raccolta fisico-chimica italiana, III.).

welche eine weitere Abkühlung des Thermometers begünstigt. Dasselbe aber gilt für die Luft, welche in der Nähe der Erdoberfläche zwischen der dichten Vegetation sich aufhält, und es ist darum, um den Zustand der Sättigung mit Wasserdampf herbeizuführen, keineswegs eine so grofse Temperaturdifferenz zwischen den ausstrahlenden Gewächsen und der umgebenden Luft nöthig, wie man sie seither in allen Lehrbüchern der Naturlehre angenommen hat. Es erklärt sich, warum die Bethauung so reichlich und allgemein verbreitet ist, wenn sie überhaupt einmal eintritt. Melloni unterscheidet drei horizontale Schichten in der Luft, welche die Gewächse umgiebt. Die oberste Schichte ist in Berührung mit denjenigen Theilen der Gewächse, welche am Stärksten ausstrahlen. Diese Luft sinkt herab und kühlt sich in der mittleren Region, wo die Vegetation dichter und der Ausstrahlung ebenfalls unterworfen ist, noch mehr ab; es tritt hier der Thaupunkt ein. Indem die Luft ganz auf den Boden und zwischen die Pflanzentheile, welche gänzlich im Schutz der oberen stehen, herabsinkt, erwärmt sie sich hier wieder und geht mit Bodenfeuchtigkeit versehen wieder in die Höhe, um dann denselben Weg von Neuem zu machen. Dieser Kreislauf ist es, welcher die Thaubildung hauptsächlich bedingt. Es ist hiernach begreiflich, warum Luftzug die Bethauung hindert, warum bei sehr trockner Luft Thau nur in der Nähe von feuchtem Boden und stehendem Wasser anzutreffen ist, warum die höheren Bäume, welche dem Luftzug ausgesetzt und von weniger feuchter Luft umgeben sind, sich so wenig bethauen. Melloni leitet weiter aus seinen Principien ab, warum der Thau auf den kleinen Inseln Polynesiens und auf Schiffen mitten im Meere fehlt, warum er sich dagegen alsbald reichlich einfindet, wenn die Schiffe sich den Küsten der Continente nähern; er erklärt die empfindliche Nachtkälte in den Sandwüsten Afrikas, sowie das Gefrieren seichter Gewässer bei 5° bis 6° Lufttemperatur, während das Wasser sich erwiesenermafsen durch

Thaubildung.



einfache Strahlung nicht ganz 2° unter jene Temperatur abkühlen kann.

Einfluss der Farbe auf die Bethauung.

Brocklesby (1) hat Versuche über die Abhängigkeit der Bethauung, also eigentlich des Ausstrahlungsvermögens, von der Farbe angestellt, indem er verschiedengefärbte, sonst ganz gleichartige, Stücke Flanell und mit Farbe überzogene Stücke Glas und Pappe der nächtlichen Strahlung aussetzte. Der Versuche von Melloni, welche diesen Gegenstand erledigt haben, sowie der von Knoblauch erwähnt Brocklesby nicht. Uebrigens ergeben seine Versuche ebenfalls, dafs die Farbe an sich ohne Einflufs ist.

Atmidoscop.

Babinet (2) hat ein *Atmidoscop* construirt, welches die Stärke der Verdampfung anzeigt, die je nach dem Grad der Trockenheit der Luft, ihrer Temperatur und Bewegtheit in einem bestimmten Locale stattfindet. Ein Reservoir von porösem, plastischem Thone ist mit Wasser gefüllt, und der Verbrauch wird an einer Röhre gemessen, welche mit dem Reservoir in Verbindung steht. Babinet hält es für einen Vorzug seines Instrumentes vor dem gewöhnlichen Hygrometer, dafs es durch die Bewegungen der Luft afficirt wird, und dafs es die Totalwirkung angiebt von dem Augenblick seiner Aufstellung bis zu dem der Beobachtung.

Ein Hygrometer wurde beschrieben von Majocchi (3), und eine verbesserte Construction desselben von Regnault (4).

Wärmeleitung im Boden.

Dove (5) hat mit Benutzung von Beobachtungen der Bodenwärme zu Brüssel, zu Heidelberg und Schwetzingen (erstere in schwerem Thonboden, letztere in leichtem Sandboden angestellt), ferner der Beobachtungen, welche seit 1837 zu Edinburg im Dolerit, Kohlensandstein und Sandboden in 3, 6, 12 und 24 par. Fufs Tiefe angestellt wurden, gefunden, dafs die Gröfse der periodischen sowohl, als der

(1) Sill. Am. J. [2] VI, 178. — (2) Compt. rend. XXVII, 529; Instit. 1848, 158. — (3) Ann. ch. phys. [3] XIX, 77. — (4) Ann. ch. phys. [3] XIX, 82; Pogg. Ann. LXX, 580. — (5) Berl. Acad. Ber. 1847, 32.

nicht periodischen Temperaturänderungen im Dolerit am unerheblichsten, im Sande bedeutender und im Sandstein am Stärksten sind.

Wärmeleitung in Krystallen.

Wie nach Mitscherlich die Ausdehnung durch die Wärme, nach Savart die Elasticität und nach den bekannten Gesetzen der doppelten Strahlenbrechung die Verbreitung des Lichtes von der Neigung gegen die Krystallaxen abhängig sind, so ist dies auch nach Senarmont's (1) Untersuchungen mit der Wärmeleitung der Fall. Senarmont liefs mitten durch die Platte senkrecht gegen dieselbe einen Platindraht gehen, welcher durch den elektrischen Strom erhitzt wurde, oder statt dessen eine feine Metallröhre, welche, einerseits über der Lampe erhitzt, von heifser Luft durchströmt wurde, oder endlich schob er die Platte auf die feine Spitze eines erhitzten Silberdrahtes. Die Platten hatten höchstens 38^{mm} Durchmesser, und die Verbreitung der Wärme auf denselben wurde nach dem Verfahren von Ingenhoufs graphisch dargestellt, indem die Platten mit reinem Wachs oder einer Mischung von Wachs und Olivenöl überzogen wurden. Wenn dieser Ueberzug schmilzt, zieht er sich auf der Platte zurück, wie wenn er dieselbe nicht mehr benetzte, und bildet einen kleinen Wall, welcher die isotherme Linie der Schmelztemperatur des Wachses so scharf darstellt, dafs man nach dem Erkalten die Länge des gröfsten und kleinsten Durchmessers, sowie die Neigung dieser Linien gegen irgend eine andere in der Ebene der Platte gelegene Richtung, messen kann.

Dadurch, dafs Platten aus demselben Krystall in verschiedenen Richtungen geschnitten wurden, war es möglich, die Gestalt der isothermen Flächen auszumitteln. Das Hauptresultat der Untersuchung Senarmont's war, dafs diese Isothermen bei den optisch zweiaxigen Krystallen entweder wirklich Ellipsoide mit 3 ungleichen Axen, oder

(1) Compt. rend. XXV, 459, 707 u. 829; Ann. ch. phys. [3] XXI, 457; XXII, 179; Pogg. Ann. LXXIII, 191; LXXIV, 190; LXXV, 50; Sill. Am. J. [2] V, 414.

Wärmeleitung in Krystallen.

doch Flächen sind, welche den Ellipsoiden sehr nahe kommen. Bei allen optisch einaxigen Krystallen gehen sie in Umdrehungsellipsoide über, deren Axe mit der optischen Axe zusammenfällt, in homogenen unkrystallisirten Körpern sowie in Krystallen des regelmäfsigen Systems sind die isothermen Flächen Kugeln. — Im Allgemeinen fallen die thermischen Hauptaxen mit den optischen Elasticitätsaxen zusammen, und Ausnahmen finden nur da statt, wo, wie in dem zwei- und eingliedrigen Systeme für diejenigen Axen, welche senkrecht zur Symmetrieaxe stehen, und in dem ein- und eingliedrigen Systeme für sämmtliche drei Axen, schon die Farbe des Lichtes eine Verschiedenheit der Lage bedingt, so dafs sich jedesmal eine Wellenlänge denken läfst, deren zugehörige Elasticitätsaxen in der That mit den thermischen coincidiren.

Die von Senarmont untersuchten Körper waren:

I. Homogene Platten von Spiegelglas und Zink; drei Platten von Flufspath, parallel einer Würfelfläche, einer Oktaëderfläche und einer Rhombendodekaëderfläche; Platten von Schwefelkies, Magneteisen, Rothkupfererz, Bleiglanz und Blende.

II. Aus dem zwei- und einaxigen (pyramidalen oder quadratischen) System: Zinkstein, Rutil, Idokras und Quecksilberchlorür sowohl in senkrecht als auch in parallel zur Axe geschnittenen Platten. Die ersteren gaben Kreise, die letzteren Ellipsen, deren Axenverhältnifs beim Rutil = 1,27, beim Idokras = 1,13, beim Quecksilberchlorür = 1,23 war.

III. Aus dem drei- und einaxigen (rhomboëdrischen) System: Kalkspath, Quarz, Beryll, Eisenglanz und Korund. Das Resultat war wie bei dem vorhergehenden System; das Axenverhältnifs der Ellipse beim Kalkspath = 1,12, beim Quarz = 1,312, beim Beryll = 1,11. Die thermischen Eigenschaften fallen insofern nicht ganz mit den optischen zusammen, als sowohl beim Quarz, beim Quecksilberchlorür und Rutil (also in der Optik sogenannten attractiven Krystallen), als auch beim Kalkspath und Beryll (also bei

repulsiven Krystallen) das thermische Ellipsoid ein verlängertes ist. Indessen haben sich die abgeplatteten Ellipsoide bis jetzt nur bei den repulsiven (Idokras, Eisenglanz und Korund), die am meisten verlängerten bei attractiven Krystallen gefunden. Um diese Erscheinungen zu erklären, müfste man die Wärme als solchen Lichtstrahlen entsprechend annehmen, welche noch über das Roth hinaus liegen. Wärmeleitung in Krystallen.

IV. Aus dem ein- und einaxigen Systeme : Schwerspath und Topas, welche keine entscheidenden Resultate gaben; ferner Arragonit, Bournonit, Antimonglanz, Staurolith und Pinit, in welchen die drei thermischen Axen den Krystallaxen parallel gehen. Die Axenverhältnisse der Ellipsen waren bei einer Arragonitplatte parallel der Grundfläche des rhomboidalen Prismas = 1,22, beim Bournonit an einer Platte senkrecht zur Basis und parallel der grofsen Diagonale = 1,31, an einer Platte senkrecht zur Basis parallel mit der kleinen Diagonale = 1,29.

V. Aus dem zwei- und eingliedrigen (schief rhombischen) System : Feldspath, Augit, Wolfram, Gyps, Glauberit und Adular. Von den vier ersten Krystallen wurden jedesmal drei Platten untersucht; Nr. 1 senkrecht zur Symmetrieaxe, welche jedesmal zugleich thermische Axe ist, Nr. 2 und 3 parallel mit der Symmetrieaxe und einer der beiden anderen thermischen Axen. Die Axenverhältnisse der Ellipsen sind:

	Feldspath	Augit	Wolfram	Gyps
Nr. 1.	1,23	1,24	1,09	„
„ 2.	1,02	1,28	1,13	1,24
„ 3.	1,27	1,10	1,23	1,50

VI. Aus dem ein- und eingliedrigen Systeme : zweifachchromsaures Kali. Die Versuche mit demselben fielen nicht entscheidend aus.

Die Analogie zwischen den thermischen und optischen Eigenschaften bewährte sich auch bei Versuchen Senarmont's (1) mit Substanzen, deren homogener Molecularzustand

(1) Instit. 1848, 142; Compt. rend. XXVII, 501; Ann. ch. phys. [3] XXIII, 257; Pogg. Ann. LXXVI, 119.

Wärmeleitung.

durch Pressen, Ziehen oder Härten verändert war. Quadratische Platten von 25mm Seite und 6—8mm Dicke zwischen den beiden parallelen Backen eines Schraubstocks eingeprefst, zeigten deutlich thermische Ellipsen, deren kleine Axe jedesmal in die Richtung der Druckkraft, also der gröfsten Dichte, fiel. Versuche mit Porzellan, Spiegelglas und Flintglas gaben Axenverhältnisse = 1,031 bis 1,098. Bei Körpern, wo ein solcher Molecularzustand künstlich hervorgebracht ist, entspricht ein verlängertes oder abgeplattetes thermisches Ellipsoid immer der gleichen Form der optischen Elasticitätsfläche, aber diese Körper sind auch optisch attractiv oder repulsiv für alle Farbenstrahlen ohne Unterschied, während es Krystalle giebt, wie z. B. der Apophyllit, welche attractiv für den einen, repulsiv für den andern und einfach brechend für einen mittleren Theil des Spectrums sind.

Bonnet (1) und Duhamel (2) haben die Probleme über Wärmeleitung in Körpern, deren Leitungsfähigkeit mit Ort und Richtung veränderlich ist, mathematisch behandelt. Letzterer gelangt unter Anderm zu dem Satze : Nach welchem Gesetze man allen Punkten einer Linie, welche zu einer dünnen Krystallplatte senkrecht steht, Wärme zuführen mag, die isothermen Curven sind Ellipsen, deren Axen mit zwei Hauptaxen der Wärmeleitung parallel liegen und den Quadratwurzeln aus den entsprechenden Werthen der Leitungsfähigkeit proportional sind.

Bertrand (3) theilt die Resultate einer Abhandlung mit über die Vereinfachung der Rechnungen bezüglich der Bewegung der Wärme durch Veränderung der Coordinaten.

Wärmestrahlung.

Durch eine gröfsere Reihe von Arbeiten hat Knoblauch (4) mehrere der wesentlichsten Resultate aus der

(1) Compt. rend. XXVII, 49. — (2) Compt. rend. XXV, 870; XXVII, 129; Instit. 1848, 246. — (3) Compt. rend. XXVII, 557. — (4) Berl. Acad. Ber. 1846, 355; Instit. 1846, 21; 1847, 227; de calore radiante disquis. Berol. 1846; Pogg. Ann. LXX, 205 u. 337; LXXI, 1; LXXIV, 9. 161. 170. 177; Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Phys. i. J. 1846, Berl., 280 u. 311.

Lehre von der strahlenden Wärme theils neu begründet, theils erweitert, und endlich die Analogie zwischen dem Verhalten der Wärme- und Lichtstrahlen vollständig durchgeführt. Er bediente sich des Thermomultiplicators, je nach Bedürfnifs mit Säulen von 15, 25 oder 40 Paaren versehen, welche für die Untersuchungen über Beugung und Doppelbrechung einerseits zu einer schmalen verticalen Kante zugeschärft waren. — Ueber den *Durchgang der Wärmestrahlen* durch diathermane Körper, namentlich im Verhältnifs zur Temperatur der Wärmequelle, war bisher bekannt, dafs gewisse (diathermane) Körper der Wärme den Durchgang in unmefsbarer Zeit gestatten; dafs bei einem und demselben Körper die durchgelassene Wärmemenge um so gröfser ist, je glatter seine Oberfläche; dafs der Verlust, welchen die Wärme bei Durchstrahlung einer Substanz erleidet, in dem Mafse geringer ist, als sie bereits gröfsere Schichten der Substanz durchdrungen hat; dafs die strahlende Wärme in ungleichem Verhältnisse durch verschiedene Körper hindurchgeht, und dafs dieses Verhältnifs in keiner Beziehung zu ihrer Durchsichtigkeit steht; dafs Strahlen der nämlichen Wärmequelle, welche nacheinander verschiedene diathermane Substanzen durchdringen, dabei Verluste erleiden, welche nach der Natur dieser Körper verschieden, jedoch gröfser sind als die, welche sie beim Durchgang durch gleichartige Körper erfahren; dafs Wärmestrahlen verschiedener Quellen, welche direct gleiche Temperaturerhöhungen hervorbringen, die nämliche Substanz in ungleichem Mafse durchdringen. — Die Versuche de la Roche's und Melloni's schienen darzuthun, dafs die Durchstrahlungsfähigkeit der Wärme mit der Temperatur der Quelle zunehme, und nur zwei Beobachtungen machten eine Ausnahme, indem durch reines Steinsalz die Wärmestrahlen jeder Quelle gleichmäfsig durchgehen und berufstes Steinsalz in desto höherem Grade durchstrahlt wird, je niedriger die Temperatur der Quelle ist. — Aus den Versuchen von Knoblauch, wobei er glühendes

Wärmestrahlung.

Wärmestrahlung. Platin ohne Flamme, Alkoholflamme mit nicht verkohlendem Dochte, Argand'sche Lampe mit constantem Niveau, cylindrischem Dochte und ohne Glasschornstein, endlich Wasserstoffflamme, aus einem Gasometer mit constantem Drucke gespeist, als Wärmequellen anwandte, ergab sich, dafs die Wärme der Wasserstoffflamme und des glühenden Platins ungeachtet der grofsen Temperaturverschiedenheit gleich fähig waren eine Glasplatte zu durchdringen, während die Wärme der Alkoholflamme diese Fähigkeit in geringerem, die der Argand'schen Lampe in höherem Mafse besitzt. Durch Alaun geht die Wärme der Wasserstoff- und Alkoholflamme gleich gut, reichlicher noch die des glühenden Platins, durch Kali- und Magnesiaglimmer geht die Wärme der Wasserstoffflamme schlechter, als die der drei übrigen Quellen. — Die Strahlen eines allmälig erkaltenden Leslie'schen Würfels zeigten eine unveränderliche Durchgangsfähigkeit durch die verschiedensten Substanzen, welche Temperatur zwischen 30° und 100° die Quelle haben mochte. — Die Strahlen, welche von einem Cylinder aus schwarzem Eisenblech ausgingen, der über einer Argand'schen Lampe erhitzt wurde, strahlten bei höherer Temperatur durch einige Substanzen relativ besser, als bei geringerer Erhitzung, durch andere gleich gut. — Von den Strahlen, welche von einer dunkel erhitzten, ferner einer roth-, gelb- und weifsglühenden Platinspirale ausströmten, gingen die des roth- und gelbglühenden Platins durch Glas in gleichem Verhältnifs. Durch Alaun gingen die des gelbglühenden Platins weniger gut, als die des rothglühenden und dunkelerhitzten, dagegen die Durchgangsfähigkeit durch Glimmer mit der Temperatur stieg. Diese Versuche zusammengenommen begründen den Satz, *dafs der Durchgang der strahlenden Wärme durch diathermane Körper nicht in directem Zusammenhange mit der Temperatur der Quelle steht.*

In Beziehung der Erwärmung der Körper durch Strahlung war schon länger bekannt : 1) dafs sich verschiedene Substanzen unter gleichem Einflufs einer und derselben

Wärmequelle in ungleichem Grade erhitzen, 2) dafs der Grad der Erwärmung bei jeder Substanz von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängig ist, 3) dafs ein und derselbe Körper von Strahlen verschiedener Quellen, welche auf ein berufstes Thermoscop direct gleiche Wirkung äufsern, gleich stark erwärmt wird. Knoblauch bewies durch Versuche mit einer Metallscheibe, welche nach der Thermosäule zu mit Rufs, auf der andern Seite einmal mit Carmin, das anderemal mit schwarzem Papier überzogen war, dafs die Erwärmung, bei gleicher Intensität der eingestrahlten Wärme, unabhängig von der Temperatur der Quelle ist, und allein durch die Natur der absorbirenden Substanzen bedingt wird, welche für gewisse Strahlen mehr als für andere empfänglich sind. Wärmestrahlung.

Um zu erfahren, in welcher Beziehung die Erwärmung der Körper zu ihrer Dicke stehe, trug Knoblauch auf dünne, in jeder Beziehung gleiche Metallscheiben Schichten von verschiedener Dicke auf: 1) von durchsichtigem Firnifs, 2) von schwarzem undurchsichtigem, aber diathermanem Lack, 3) von Bleiweifs, und setzte sie den Strahlen der nämlichen Wärmequellen aus. Die Körper *erwärmten sich* innerhalb der Grenzen der Versuche (100° und Argand'sche Lampe) *um so mehr, je dicker sie waren.* Dafs Leslie und Melloni die umgekehrte Erfahrung gemacht, rührte daher, dafs sie ihre Schirme so dick anwendeten, dafs nur ein geringer Theil der absorbirten Wärme die dem Thermoscope zugekehrte Seite erreichte. Es giebt also eine Grenze, über welche hinaus die Erwärmung eines Körpers bei zunehmender Dicke nicht mehr steigt, und diese Grenze hängt bei derselben Substanz von der Natur der Wärmequelle ab. — Diathermane Körper werden übrigens durch die Strahlen, welche sie am Wenigsten durchdringen, am Meisten erwärmt.

Verschiedene Substanzen strahlen die Wärme bei gleicher Temperatur in ungleichem Grade aus. Bei einer bestimmten Substanz ist dieses Vermögen abhängig sowohl

Wärmestrahlung. von der Beschaffenheit der Oberfläche, als von der Dicke. Knoblauch wandte gegossene und gewalzte Bleiplatten als Seitenflächen des Leslie'schen Würfels an, zuerst glatt, dann einfach, zuletzt doppelt geritzt, und fand, wie früher Melloni, dafs eine Veränderung der Oberfläche durch Ritzen etc. auf das Ausstrahlungsvermögen nur in so fern von Einflufs ist, als Dichte und Härte geändert werden. Jenes Vermögen nimmt zu oder ab, je nachdem die Substanz durch das Ritzen aufgelockert oder verdichtet wird. — Weiter bestätigte sich, bei Anwendung verschiedèn dicker Firnifsschichteu, das von Rumford und Melloni gefundene Resultat, dafs das Ausstrahlungsvermögen mit wachsender Dicke der ausstrahlenden Schichte zunimmt. Durch Vergleichung dieses Resultates mit einem oben angeführten ergiebt sich ein neuer Beweis für die Uebereinstimmung der Wärmeausstrahlung und Absorption. — Es besteht übrigens diese Gleichheit wohl unbedingt für denselben Körper, so dafs alle Einflüsse, welche seine Ausstrahlung erhöhen oder vermindern, eine gleiche Wirkung auf die Absorption äufsern; bei Vergleichung verschiedener Körper läfst sich aber keineswegs behaupten, dafs der Körper, welcher bei einer bestimmten Erwärmung ein höheres Ausstrahlungsvermögen zeigt, auch darum *überhaupt* die Wärme in höherem Grade absorbire, da das Verhältnifs, in welchem die Wärme von zwei Körpern aufgenommen wird, mit der Natur der Strahlen veränderlich ist. Wurden eine Kohlenplatte und eine auf ein Metallnetz aufgetragene Carminscheibe einmal den Strahlen einer Argand'schen Lampe, dann denjenigen einer dunkeln Wärmequelle von 100° ausgesetzt, so gab die erste Platte für beide Wärmequellen eine gleiche, die Carminscheibe unter dem Einflufs der dunkeln Strahlen eine gröfsere Ablenkung. Dieser Unterschied bestand *in gleichem Grade* fort, wenn die zweite Seite der Carminscheibe berufst wurde, und rührt also offenbar von einem für die verschiedenen Quellen ungleichen Absorptionsvermögen her. Schwarzes Papier verhält sich ähnlich,

und es haben also diese Körper bei ungleicher Absorption ein gleich grofses Ausstrahlungsvermögen. Die Wärmeausstrahlung ist die nämliche, von welcher Quelle die Strahlen herrühren mögen, welche die ausstrahlende Substanz zu einem bestimmten Grade erwärmt haben. Wärmestrahlung.

Eins der vorzüglichsten Mittel, um über die Gleichartigkeit oder Verschiedenheit von Wärmestrahlen zu entscheiden, besteht darin, zu untersuchen, ob dieselben durch die nämlichen diathermanen Substanzen in gleichem oder ungleichem Verhältnisse durchgehen. Knoblauch wandte dieses Mittel an zur Entscheidung der Frage : ob sich die Wärme, welche bei einer und derselben Temperatur oder innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen von gewissen Körpern ausstrahlt, als verschiedenartig darstellt, je nachdem sie von dem einen oder dem andern ausgesendet, oder auf ungleiche Weise in ihnen erregt wird. Verschiedene adiathermane Substanzen auf die Seitenflächen eines Leslie'schen Würfels aufgetragen und zwischen den Temperaturgrenzen 30° — 112° erwärmt, ferner Metall, Holz, Porzellan, Leder, Tuch, Pappe durch Bestrahlung aus verschiedenen Quellen erwärmt, strahlten bei der nämlichen Temperatur vollkommen gleichartige Wärme aus, d. h. solche, welche die diathermanen Prüfungsplatten in gleichem Verhältnifs durchdringt. — Ungleich verhielten sich dagegen in dieser Beziehung die Wärmestrahlen, welche von diathermanen Platten ausgingen die durch Strahlen einer Argand'schen Lampe sich erwärmten. Die von diesen Platten ausgehende Wärme besteht aus zwei Theilen, aus der angenommenen Eigenwärme und der durchgestrahlten Wärme; der letztere Theil ist es, welcher eine Wärmefarbe, also ein verschiedenes Verhalten gegen andere diathermane Platten bedingt. Diente ein auf 112° erwärmter Metallcylinder, oder die durch den Lebensprocefs entwickelte Wärme, wie die der Hand, als Quelle, so gaben diathermane Körper sowohl als adiathermane eine völlig gleiche Durchgangsfähigkeit der ausgesendeten Strahlen. —

Wärmestrahlung. Die Wärme, welche zwischen den Temperaturgrenzen 30° und 112° von verschiedenen Körpern unter den verschiedensten Umständen ausgeht, ist demnach als vollkommen gleichartig erkannt. — Die angeführte Methode giebt zugleich ein Mittel an die Hand, zu untersuchen, ob ein Körper die Wärme durchlasse oder nicht. Man erwärmt ihn mittelst der Argand'schen Lampe und untersucht die Durchgangsfähigkeit seiner Wärmestrahlen durch eine Reihe diathermaner Platten. Erhält man dieselben Resultate, wie mittelst eines als adiatherman anerkannten Körpers, so gehört auch der erste Körper in diese Klasse. Unterschiede können nur von durchgegangener (farbiger) Wärme herrühren. Schwarzes Glas, schwarzer Asphaltlack, eine dünne Carminschicht, Postpapier und Elfenbein erwiesen sich auf diese Weise als diatherman.

Die Diffusion der Wärme oder Zerstreuung durch Zurückwerfung ist zuerst von Melloni mit Sicherheit nachgewiesen und näher untersucht worden. Er fand, daſs die Diffusion an einer weiſsen Fläche für verschiedene Wärmequellen eine ungleiche Intensität hat. Nur Metalle zerstreuen die Wärme aller Quellen gleich stark, Ruſs (Kohle) zeigt kaum eine bemerkbare Zerstreuung. — Die Intensität der zerstreuten Wärme ist, wie die der regelmäſsig reflectirten, von der Natur der Substanz und der Beschaffenheit ihrer Oberfläche abhängig; ein wesentlicher Unterschied der Zerstreuung von der spiegelnden Reflexion besteht darin, daſs bei der ersteren die Wärmestrahlen verschiedener Quellen von der nämlichen Substanz in ungleichem Maſse zurückgeworfen werden, und daſs die Wärmefarbe der zerstreuten Strahlen im Allgemeinen von derjenigen der directen oder einfallenden Wärme verschieden ist, wie dieſs aus Knoblauch's Versuchen unzweifelhaft hervorgeht. — Zur Bestätigung dieses Satzes dienten wieder die diathermanen Prüfungsplatten, d. h. es wurde untersucht, ob die strahlende Wärme dieselben diathermanen Mittel in ungleichem Verhältniſs durchdringt, je nachdem sie direct

Eingeschaltete Substanzen.	Dicke in mm.	Ablenkung durch directe Einstrahlung	Ablenkung durch die unreflectirten Strahlen nach dem Einschalten.	lesbacher Blau	Ultramarin
Rothes Glas	1,5	13°	6,59	7,63	7,58
Blaues Glas	1,4		5,47	5,50	5,50
Alaun . .	1,4		3,44	3,25	3,67
Steinsalz .	4,4	25°	21,94	23,06	23,13
Kalkspath .	3,7		15,19	20,00	19,25
Gyps . .	1,4		12,25	15,75	15,31

				Perlmutter	Elfenbein	Silber
Rothes Glas	1,5	13°	7,63	8,38	7,37	7,58
Blaues Glas	1,4		5,79	6,13	5,96	5,83
Alaun . .	1,4		4,38	6,13	5,83	4,38
Steinsalz .	4,4	25°	22,25	22,56	21,94	22,25
Kalkspath .	3,7		14,94	19,06	17,44	14,86
Gyps . .	1,4		11,75	17,56	15,89	11,59

				ng ie rten n m ten	Ablenkung nach dem Einschalten, die Wärme reflectirt von Holzkohle	Braunkohle
Rothes Glas	1,5	13°	9,32		8,25	10,25
Blaues Glas	1,4		7,66		7,50	7,56
Alaun . .	1,4		5,85		5,31	6,06
Steinsalz .	4,4	25°	22,25		21,31	22,12
Kalkspath .	3,7		16,75		14,69	19,50
Gyps . .	1,4		14,00		13,12	16,56

oder von verschiedenen Körpern diffus reflectirt angewendet wird. — Die Erwärmung der zerstreuenden Substanzen wurde bei diesen Versuchen dadurch vermieden, dafs sie auf die Seitenflächen eines Metallwürfels aufgetragen wurden, welcher Wasser von der Temperatur der Umgebung enthielt. Um eine unter allen Umständen gleiche Wirkung der directen Strahlung und damit vergleichbare Resultate zu erhalten, mufsten Entfernung, Neigung und Gröfse der zerstreuenden Fläche auf die verschiedenste Weise geändert werden. Controllversuche bewiesen, dafs der Durchgang der zerstreuten Wärme durch diathermane Platten durch diese Aenderungen nicht afficirt wurde. Die von verschiedenen Farbstoffen, von gleichartigen, aber verschieden gefärbten Körpern, endlich an ungleichartigen Körpern von gleicher Farbe zerstreute Wärme zeigte deutlich ausgesprochene Unterschiede bezüglich ihres Durchgangs durch die Prüfungsplatten. Die beiliegende Tabelle z. B. zeigt das Verhalten der Strahlen einer Argand'schen Lampe, nachdem dieselben an einer Reihe farbiger, weifser oder schwarzer Flächen zerstreut wurden.

Wärmestrahlung.

Manche gleichartige Körper verändern die Wärme auch in ganz gleicher Weise, wie z. B. Birkenholz, Kork und Mahagoniholz, desgl. die Metalle und Metalllegirungen, welche überdies noch die zerstreute Wärme gerade so wiedergeben, wie sie einfiel, was mit dem Satze Melloni's stimmt, dafs sich rauhe Metallflächen gegen die Wärme wie weifse Flächen gegen das Licht verhalten. — Als Hauptresultat ergiebt sich, dafs die Diffusion an manchen Körpern die Wärmefarbe in hohem Grade, an andern dagegen gar nicht ändert, und dafs diese Veränderung von der Rauhheit der Flächen unabhängig ist; die Metalle behaupten ihre weifse Wärmefarbe, mag man sie rauh oder spiegelnd gebrauchen. — Eine Menge von Beispielen beweisen, dafs die Aenderung des Durchgangs der Wärme nach der Diffusion durch Eine diathermane Substanz in gar keiner Bezie-

Wärmestrahlung. hung zu ihrer Durchgangsfähigkeit durch irgend eine andere stehe. —

Bei Untersuchung des Einflusses der Wärmequellen auf die Diffusion ergab sich, dafs die Veränderungen der Wärmefarbe, welche für die Argand'sche Lampe sehr bedeutend sind, sich für die Wärme des rothglühenden Platins vermindern, für die Strahlen einer Alkoholflamme noch geringer werden, und für die Wärme eines erhitzten Eisencylinders, welche Temperatur derselbe zwischen 24° und 112° haben mag, absolut verschwinden. Ueberhaupt also sind die Veränderungen der Wärme bei diffuser Reflexion ebensowohl von der Natur der Wärmequellen, als von der Beschaffenheit der reflectirenden Substanzen abhängig. — Durch Wiederholung der Versuche mit den vier genannten Wärmequellen fand Knoblauch, dafs die Flächen, welche einen *gleichen Einflufs* auf die Strahlen Einer Quelle, z. B. der Argand'schen Lampe, äufsern, auch die Strahlen der übrigen Quellen in gleicher Weise modificiren.

Für die Veränderungen, welche die Wärmestrahlen bei der diffusen Reflexion erleiden, sind zwei Erklärungen denkbar. Jene beruhen entweder auf einer wirklichen Veränderung der Wärmestrahlen, oder nur auf auswählender Absorption der zerstreuenden Flächen. Ist das Letztere der Fall, so mufs mit der verschiedenen Durchgangsfähigkeit auch eine ungleiche Intensität der Wärmestrahlen verbunden sein. So ist z. B. die von weifsem Papier zerstreute Wärme in höherem Grade fähig durch rothes Glas und Kalkspath zu gehen, als die von schwarzem Papier reflectirte. Weiter enthält die Wärme der Argand'schen Lampe mehr Strahlen von der Wärmefarbe des rothen Glases und Kalkspathes, als die eines dunkelerhitzten Cylinders. Weifses Papier müfste demnach, wenn eine theilweise Absorption Ursache der Wärmefarbe der zerstreuten Strahlen ist, die Wärme der letzteren Quelle verhältnifsmäfsig schlechter reflectiren, als die der Argand'schen Lampe, wenn man die Diffusion beider Strahlenarten an schwarzem Papier als

Vergleichungspunkt wählt. Der Versuch bestätigt dieses, und aus einer grofsen Reihe ähnlicher Versuche folgt : 1) dafs eine Fläche, welche die Wärme dergestalt reflectirt, dafs sie in höherem Grade als die von einer andern zurückgeworfene durch rothes Glas, blaues Glas, Alaun, Steinsalz, Kalkspath und Gyps hindurchgeht, im Vergleich mit dieser zweiten Fläche am Besten die Wärme der Argand'schen Lampe, sodann die des glühenden Platins, in geringerem Grade die der Alkoholflamme und am Schlechtesten die des erhitzten Cylinders reflectirt; worin zugleich das Gegentheil ausgesprochen ist, dafs eine reflectirende Fläche, welche, im Vergleich mit einer andern, den Durchgang der Wärme durch die genannten Körper vermindert, die Strahlen der Argand-schen Lampe verhältnifsmäfsig im geringsten Grade, besser die des glühenden Platins, mit noch gröfserer Intensität die der Alkoholflamme und relativ am Besten die des dunkeln Cylinders zurücksendet; — 2) dafs, wenn die Wärmefarben gewisser Prüfungsplatten mehr der einen, andere mehr einer zweiten zerstreuenden Fläche sich homogen erweisen, die eine Fläche auch die Strahlen verschiedener Wärmequellen bald besser, bald schlechter reflectirt, als die andere; — 3) dafs dagegen, wenn die reflectirten Strahlen sich gegen diathermane Platten gleich verhalten, beide Flächen auch die Strahlen verschiedener Wärmequellen mit gleicher Intensität zurückwerfen. — Das Gesammtresultat ist demnach, dafs die Veränderungen der Wärme bei diffuser Reflexion nur Folgen einer auswählenden Absorption der reflectirenden Flächen für gewisse ihnen zugesandte Wärmestrahlen sind. — Die Erscheinungen sind denjenigen analog, welche bei der Diffusion der Lichtstrahlen beobachtet werden, ohne dafs, wie schon Herschel und Melloni bemerkten, die Reflexion beider Strahlenarten sich analog verhält.

Wärmestrahlung.

Die Untersuchungen Knoblauch's lehren bezüglich der angewendeten Wärmequellen, dafs die Mannigfaltigkeit der ausgesendeten Strahlen bei der Argandischen Lampe am Gröfsten, geringer beim glühenden Platin und noch ge-

Wärmestrahlung. ringer bei der Alkoholflamme ist, während sie bei dem auf 100° erhitzten Cylinder gänzlich aufhört; überhaupt ist die zwischen 30° und 112° von den verschiedensten festen Körpern ausgestrahlte Wärme vollkommen *gleichartig* oder *einfarbig*. — Indem sich Knoblauch einer Platinspirale bediente, welche über dem Schornstein einer Berzelius'schen Lampe zunächst unter 112°, dann zum *Roth-*, *Gelb-* und *Weifs*glühen erhitzt wurde, fand er durch Prüfung mit diathermanen Platten, dafs die Mannigfaltigkeit der von dem nämlichen Körper ausgesendeten Wärmestrahlen mit der Temperatur zunimmt.

De la Provostaye und Desains haben eine Untersuchung über Wärmestrahlung angestellt (1), welche als Fortsetzung einer frühern Arbeit (2) über den nämlichen Gegenstand anzusehen ist.

Dulong und Petit hatten in ihrer Arbeit über die Abkühlung im lufterfüllten Raume die Wirkung der Luft unter einem Drucke p durch $n \cdot p^{0,45}$ ausdrücken zu können geglaubt. Pr. u. D. zeigen, dafs die Art, wie dieser Ausdruck begründet sei, eine Formel $n \cdot p^{0,45} + f(p)$ nicht ausschliefse, wenn f(p) mit p Null werde und innerhalb der Grenzen der Versuche von D. u. P. nahezu constant sei. Die Versuche über Abkühlung in *atmosphärischer Luft* haben für niederen Druck einen Wendungspunkt der Curve ergeben, welche die Abhängigkeit der Abkühlungsgeschwindigkeit von dem Drucke versinnlicht. In *Wasserstoff* erhielten Pr. und D. folgende Resultate :

Druck	$0^m,760$	$0^m,477$	$0^m,057$	$0^m,020$	$0^m,0044$
Erkaltungszeit	12'46''	13'20''	13'40''	14'49''	27'24''

Die Abkühlung geht also um so langsamer vor sich, je dünner das Gas wird. In *Kohlensäure* nahm die Erkaltungszeit mit abnehmendem Drucke zu bis zu 35^{mm}, blieb dann bis 12^{mm} gleich und nahm dann wieder ab. Ganz ähnlich verhält sich *Stickstoffoxydul*. — Die Abkühlung in einem Gemenge

(1) Ann. ch. phys. [3] XXII, 358; Compt. rend. XXIV, 60, 684. 967; XXV, 106; Arch. ph. nat. IV, 174. — (2) Ann. ch. phys. [3] XVI, 384.

von gleichen Volumen Wasserstoff und atmosphär. Luft unter einem Totaldruck von 60mm geht langsamer vor sich, als in Wasserstoff bei 30mm Druck, so dafs also hier die zugefügte Luft verzögernd wirkt, während sie für sich allein beschleunigend wirken würde. Die Moleküle der Gase scheinen aufeinander zu wirken, so dafs ihre Beweglichkeit abnimmt. — Was die Intensität der Strahlung betrifft, so haben Pr. und D. für die bekannte Formel von Dulong und Petit eine etwas erweiterte substituirt und die Uebereinstimmung derselben mit der Beobachtung nachgewiesen. Es ist, wenn in zwei Versuchen t und t' die Temperaturen der Thermosäule, T und T' die der Wärmequelle sind, das Verhältnifs der Ablenkungen

Wärmestrahlung.

$$R = \frac{a^{\vartheta + \alpha\vartheta^2 + \beta\vartheta^3} - 1}{a^{\vartheta_1 + \alpha\vartheta_1^2 + \beta\vartheta_1^3} - 1}$$

worin $a = 1{,}009$, $\vartheta = T - t$, $\vartheta_1 = T' - t'$, $\alpha = \frac{1}{7028}$; $\beta = \frac{\alpha}{100}$

Das Ausstrahlungsvermögen der Metalle verglichen die genannten Physiker nach zwei verschiedenen Methoden mit dem des Rufses als Einheit, und erhielten folgende Resultate:

	Ausstrahlungsvermögen.	
	1. Meth.	2. Meth.
Gediegenes Silber, gewalzt	0,03	0,029
Silber auf Kupfer chemisch niedergeschl., matt	0,0536	0,053
Gewalztes Platin	0,108	0,104
Versilbertes Silber	—	0,0205
Gediegenes Silber, polirt	0,025	0,022
Dasselbe lange erhitzt	0,0275	0,0297
Silber, chemisch niedergeschlagen, dann polirt	0,0225	0,022
Plattirtes Silber	—	0,0218
Gewalztes Platin	0,108	0,104
Polirtes Platin	0,095	0,09
Goldblatt	0,0428	0,043
Kupferblech	0,049	0,0514

Diese Werthe sind bedeutend geringer, als das Ausstrahlungsvermögen, welches man den Metallen nach Leslie's und Dulong's und Petit's Versuchen beilegte. — Knoblauch (1) sucht den Grund dieser Abweichungen in

(1) Jahresber. der Berliner phys. Gesellschaft für 1846, 279.

Wärmestrahlung.

der von Melloni bewiesenen Veränderlichkeit des Strahlungsvermögens des Rufses, und bezeichnet es als unstatthaft, diese Gröfse ferner zum Mafsstab zu wählen. Doch scheint aus Melloni's Arbeit nur so viel zu folgen, dafs man die Rufsschichte hinlänglich dick machen mufs, um ein constantes Maximum der Ausstrahlung zu erhalten und es geht aus der Abhandlung der franz. Physiker nicht hervor, dafs sie diese Vorsicht nicht angewendet hätten.

Die erste der beiden oben erwähnten Methoden, das Ausstrahlungsvermögen zu bestimmen, besteht darin, die Thermosäule der Wirkung der heifsen Flächen auszusetzen, während durch einen durchbrochenen Schirm bei den Metallen eine gröfsere, bei dem Rufse eine kleinere Fläche zur Wirksamkeit gebracht wird. — Nach der zweiten Methode werden gleich grofse Flächen, die metallischen aber bei höherer Temperatur, angewandt, und aus der Ablenkung, welche die Rufsfläche bei T giebt, diejenige, welche sie bei der höheren Temperatur T^1 des Metalles geben würde, mittelst der Formel

$$\delta^1 = \delta . \frac{a^{T^1 - \vartheta} - 1}{a^{T - \vartheta} - 1}$$

berechnet, so dafs die Gröfsen vergleichbar werden.

Wir schalten hier die verwandten Resultate einiger anderen Physiker ein. Gelegentlich einer Arbeit über die Thaubildung hat Melloni (1) das Ausstrahlungsvermögen einiger Körper gemessen, indem er die metallischen Hüllen von Thermometern damit überzog. Er fand, das Ausstrahlungsvermögen des Rufses zu 100 angenommen, für

Silber	3,026	Kraut mit glatten Blättern	103
Bleiweifs	99	Blätter von Ulme und Pappel	101
Firnifs	97	Sägespäne von Pappelholz	99
Hausenblase	96	„ „ Acajou	95
Glas	93	Kieselsand	93
Graphit	86	Humose Erde	92

(1) Ann. ch. phys. [3] XXII, 141—148.

Ein Thermometer, dessen Behälter mit einer Firnifs-schichte überzogen war, kühlte sich 6 mal weniger ab, als ein anderer mit 8 Firnifsschichten; ein Beweis, dafs die Strahlung auch von Punkten unter der Oberfläche ausgeht. Wärmestrahlung.

Masson und Courtépée (1) haben Versuche über das Ausstrahlungsvermögen vieler Substanzen in Form ganz feiner Präcipitate angestellt, woraus sie schliefsen, 1) dafs die Metalle im Zustande feiner Zertheilung ein weit bedeutenderes Ausstrahlungsvermögen haben, als wenn sie gegossen oder gehämmert sind; 2) dafs das Ausstrahlungsvermögen der Körper von ihrem Cohäsionszustande, nicht aber von ihrer sonstigen Natur abhängig ist; 3) dafs wenn alle Körper in den nämlichen Zustand feiner Vertheilung versetzt würden, sie bei 100° alle das nämliche Ausstrahlungsvermögen haben würden. In einer folgenden Mittheilung (2) fügen sie noch zu, dafs die Körper im Zustande feinster Zertheilung auch bei 400° noch gleiches Absorptions- und Zerstreuungsvermögen zu haben scheinen, dafs alle Substanzen, welche das Licht vollkommen absorbiren, auch eine gleiche Wirkung auf die Wärmestrahlen äufsern; dafs alle nicht schwarzen Substanzen das nämliche Absorptions- und Diffusionsvermögen zeigen und dies auch für leuchtende Strahlen, durch welche Substanzen dieselben hindurchgegangen sein mögen. Nur der phosphors. Kalk soll ein sehr schwaches Diffusionsvermögen im Verhältnifs zu seiner absorbirenden Kraft haben.

Glaisher hat der königl. Ges. zu London (3) Resultate über nächtliche Ausstrahlung der Wärme mitgetheilt, welche er an nahe 100 verschiedenen Substanzen erhalten.

Auch das Reflexionsvermögen der Metalle haben Provostaye u. Desains gemessen, indem sie die Strahlen einer Lokatelli'schen Lampe auf ebenen Metallplatten zurückwerfen und dann zur Thermosäule gelangen liefsen. Sie erhielten folgende Resultate für einen Einfallwinkel von 50°:

(1) Compt. rend. XXV, 936; Sill. Am. J. [2] VI, 355. — (2) Compt. rend. XXVII, 592; Instit. 1848, 358. — (3) Phil. Mag. [3] XXXI, 69.

Wärmestrahlung.

Plattirtes Silber, gut polirt .	0,97	Neu polirtes Spiegelmetall	0,855
Vergoldeter Stahl, vollkommen polirt	0,97	Etwas getrübtes „	0,825
Plattirtes Gold	0,95	Platin	0,83
Kupfer	0,93	Stahl	0,825
Messing	0,93	Zink	0,81
Gefirnifstes Kupfer	0,86	Eisen	0,77

Die Art der Darstellung der Metallflächen hat einen äufserst geringen Einflufs auf das Reflexionsvermögen, vorausgesetzt, dafs die Politur immer gut ist. — Die Summe des Reflexionsvermögens und Ausstrahlungsvermögens des Silbers 0,97 + 0,025 ist sehr nahe = 1, und da die Diffusion am Silber nur äufserst gering ist, so bietet dieses Resultat eine Bestätigung der Gleichheit des Absorptions- und Emissionsvermögens. — Die Intensität der an einer Glasfläche zurückgeworfenen Wärmestrahlen wächst bedeutend bei zunehmendem Einfallwinkel, und die Absorption und folglich auch die Ausstrahlung mufs demnach eine entsprechende Verminderung erleiden.

Zurückwerfung der Wärmestrahlen.

Knoblauch (1) hat durch vergleichende Versuche mit einem Spiegel von schwarzem Glase und einem Stahlspiegel den von Forbes und de la Provostaye und Desains bereits aufgestellten Satz bestätigt, dafs die Intensität der reflectirten Wärme bei wachsender Incidenz beim Glase vermehrt, beim Metalle vermindert wird. Seine Versuche gaben folgende Ablenkungen der Multiplicatornadel:

	Winkel der Wärmestrahlen mit dem Spiegel					
	60°	50°	40°	30°	20°	10°
Schwarzes Glas	10,0	10,0	11,0	15,1	28,1	43,0
Stahlspiegel	56,0	55,0	54,5	50,0	48,0	43,0

Versuche von Provostaye und Desains über die Intensität der Ausstrahlung unter verschiedenen Ausflufswinkeln ergaben die folgenden Resultate:

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 168.

Zurückwerfung der Wärmestrahlen.

Ausflufs-Winkel.	Lampen-Rufs.	Glas.	Bleiweifs-Lack.	Rother Ockerlack.	Schwarzer Lack.
0°	100	90,0	100	100	100
60°	—	83,6	94,6	—	—
70°	100	75,01	83,9	91,2	—
75°	—	65,3	—	—	—
80°	100	54,44	65,9	82,3	76

Der von Lambert aufgestellte und nach Leslie's Dafürhalten durch dessen Versuche auch experimentell bestätigte Satz, dafs die Intensität der ausgestrahlten Wärme dem Sinus des Ausflufswinkels proportional sei, erleidet nach den eben angeführten Resultaten eine Modification; die obigen Zahlen müfsten, Lambert's Satz zufolge, sämmtlich gleich 100 sein, da die Gröfse der ausstrahlenden Flächen immer im umgekehrten Verhältnifs des Sinus des Ausflufswinkels stand. Namentlich bei dem Glase stellt sich eine bedeutende Abweichung heraus, wie man dies übrigens aus der Stärke der Reflexion unter grofsen Einfallwinkeln schliefsen konnte, denn welche Gesetze auch herrschen, immer mufs, die Gleichheit der Ausstrahlung und Absorption vorausgesetzt, die Summe der Reflexion, Ausstrahlung und Diffusion gleich 1 sein. — In Rücksicht einiger theoretischer Betrachtungen, sowie des zweiten Theiles der Abhandlung, in welchem der Wärmeaustausch zwischen einer sphärischen Hülle von constanter Temperatur und einem kugelförmigen Thermometer im Mittelpunkte derselben, sowie zwischen einem Thermometer und einer Wärmequelle in einer Umgebung von constanter Temperatur analytisch ausgedrückt wird, müssen wir auf die Arbeit selbst verweisen. — Auch über die Diffusion der Wärme an Metallflächen haben Provostaye und Desains (1) eine Arbeit mitgetheilt.

Doppelbrechung, Polarisation, Interferenz und Beugung der strahlenden Wärme.

Wenn auch die Doppelbrechung der strahlenden Wärme schon von Berard, Forbes und Melloni, die Polarisation von Berard, Erman, Forbes und Melloni nachgewiesen wurde, so ist doch die völlige Analogie zwi-

(1) Compt. rend. XXVI, 212; Pogg. Ann. LXXIV, 147.

Doppelbrechung, Polarisation, Interferenz und Beugung der strahlenden Wärme.

schen dem Verhalten der Licht und Wärmestrahlen bezüglich der Doppelbrechung, Polarisation, Interferenz und Beugung erst durch die ausgedehnten Untersuchungen Knoblauch's so wie durch einige Versuche von Provostaye und Desains dargethan worden.

Knoblauch (1) liefs Sonnenstrahlen, welche von einem Heliostaten reflectirt wurden, auf die natürlichen Rhombenflächen eines Kalkspaths fallen, und fing die durchgegangenen Strahlen mit einer Thermokette auf, deren Fläche einen vertikalen Streif von nur $\frac{1}{4}^{mm}$ Breite bildete. Ablenkung auf 20°,5, Rückgang auf 5° und abermalige Ablenkung auf 20°,75 bewiesen die Doppelbrechung der Wärme unzweideutig. Der Abstand der äufsersten Grenzen beider Wärmebilder änderte sich, wenn der Kalkspath in einer Ebene senkrecht zu den Wärmestrahlen gedreht wurde. Man mufste um 90° drehen, wenn der Abstand vom Minimum bis zum Maximum anwachsen sollte. Bei der Drehung des Kalkspathes bewegt sich das eine (aufserordentlich gebrochene) Strahlenbüschel um das andre (ordentlich gebrochene), welches feststeht. Die Intensität beider Büschel war gleich. Alle Erscheinungen der Doppelbrechung verschwanden, wenn man eine senkrecht zur optischen Axe geschnittene Platte anwandte. —

Die Polarisation der Wärme durch Reflexion erhielt Knoblauch (2), indem er Sonnenstrahlen an einem Spiegel von schwarzem Glas oder einem Stahlspiegel zurückwerfen und dann durch ein Nikol'sches Prisma gehen liefs. — Bei Anwendung verschiedener Einfallwinkel ergab sich, dafs die Güte der Polarisation anfangs zunimmt, wenn der Winkel der Wärmestrahlen mit dem Spiegel kleiner wird, und später sich wieder vermindert. Die beste Polarisation trat bei dem Glasspiegel ein, wenn jene Neigung 35°, bei dem Stahlspiegel, wenn sie etwa 15° war; das Maximum betrug bei dem ersteren 74 polarisirte Strahlen auf 100 zurückgeworfene, bei dem letztern nur 34.

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 1. — (2) Pogg. Ann. LXXIV, 161.

Die Polarisation der Wärme durch einfache Brechung prüfte Knoblauch (1) auf drei verschiedene Arten. Die folgende Tabelle enthält unter I die Resultate, welche erhalten wurden, wenn ein Satz paralleler Glasplatten als polarisirender und ein gleicher Satz als analysirender Apparat diente, unter II, wenn ein Nikol zum Analysiren, unter III, wenn ein Nikol zum Polarisiren, ein Glasplattensatz zum Analysiren gebraucht wurde.

Doppelbrechung, Polarisation, Interferenz und Beugung der strahlenden Wärme.

Einfall-Winkel der Wärme-Strahlen	Von 100 Strahlen waren polarisirt, bei Anwendung von											
	3 Platten			6 Platten			9 Platten			12 Platten		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0°	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20°	0	10	9	0	17	13	0	30	20	13	44	50
40°	0	22	25	13	53	38	25	63	51	50	70	69
60°	21	36	47	53	81	71	76	96	92	100	100	100

Die Polarisation durch einfache Brechung ist also um so vollkommener, 1) je gröfser bei einer constanten Anzahl von Glasplatten der Einfallwinkel, 2) je gröfser bei constantem Einfallwinkel die Anzahl der Glasplatten. Die Polarisationsebenen der reflectirten und der gebrochenen Wärme bilden einen rechten Winkel.

Auch die Polarisation durch Doppelbrechung ist von Knoblauch (2) untersucht worden. Gekreuzte Turmaline polarisirten 58 Strahlen von 100 durch die parallel gestellten Platten gehenden Strahlen. Eine sehr vollständige Polarisation gaben Nikol'sche Prismen, und es ist dieses Phänomen zugleich ein neuer Beleg für die totale Reflexion der Wärmestrahlen. — Die beiden durch Kalkspath erzeugten Wärmebilder erwiesen sich in zu einander senkrechten Ebenen polarisirt. Eine Kalkspathplatte zwischen gekreuzten oder parallelen Nikols bot bezüglich der Wärmestrahlen ganz die dem Lichte analogen Erscheinungen dar. — Eine nähere Untersuchung bewies ferner, dafs die Wärme in ihrer Intensität und Qualität keine verschiedenartigen Ein-

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 170. — (2) Pogg. Ann. LXXIV, 177.

Doppeltbrechung, Polarisation, Interferenz und Beugung der strahlenden Wärme.

wirkungen erfährt, in welcher Richtung man sie auch durch einen Kalkspath mag gehen lassen.

Die *Beugung* der Wärmestrahlen wiefs Knoblauch (1) nach, indem er mittelst eines Heliostaten und einer cylindrischen Linse eine lineare Wärmequelle darstellte, die Strahlen alsdann durch eine feine Spalte gehen liefs, und hinter derselben mittelst einer linearen Thermosäule das Feld bestimmte, auf welches sich die Wärmestrahlen verbreiteten. Dieses Feld war stets gröfser als das aus der geradlinigen Fortpflanzung abzuleitende. Der Unterschied war um so bedeutender, 1) in je gröfserem Abstande von dem Schnitte die Messung angestellt wurde, 2) je enger der Spalt war, durch welchen die Strahlen gingen, 3) je gröfser seine Entfernung von der Wärmequelle war.

Interferenz der Wärmestrahlen.

Fizeau und Foucault (2) haben Interferenzen der Wärmestrahlen in den Spiegelfransen, in den mit dunkeln Räumen versehenen Spectris, welche man durch prismatische Zerlegung der Farben von Krystallplättchen im polarisirten Lichte erhält, sowie endlich in den durch einen geradlinigen Rand erzeugten Diffractionsfransen nachgewiesen. Die Interferenzstreifen der Wärme fallen mit denen des Lichtes zusammen, und zeigen sich in der ganzen Ausdehnung des Wärmespectrums. Die genannten Physiker bedienten sich zu ihren Versuchen eines äufserst feinen Weingeistthermometers, dessen kugelförmiger Behälter nicht über $1^{mm},1$ Durchmesser hatte, und an welchem dennoch 1^{0} C eine Länge von 8^{mm} einnahm, so dafs man noch $\frac{1}{400}$ Grad ablesen konnte. — Bei dem Durchgang durch die mittlere Spiegelfranse gab das Thermometer 20,9; 35,9; 20,0 Abtheilungen an.

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 9; Instit. 1848, 139. — (2) Compt. rend. XXV, 447 u. 485; Pogg. Ann. LXXIII, 462.

Bewegungslehre.

Grove hat im königlichen Institut zu London Vorträge über die Beziehungen zwischen den verschiedenen physikalischen Kräften gehalten, welche ihrem Hauptinhalte nach niedergeschrieben, von Louyet übersetzt, in der belgischen revue scientifique und aus dieser entnommen im Institut (1) mitgetheilt werden. Der Hauptgedanke, dafs jede der folgenden Kräfte: Bewegung, Wärme, Electricität, Licht, Magnetismus, chemische Verwandtschaft, in jede der übrigen umgesetzt werden könne, ist nicht neu, und wird auch nicht mit Benutzung alles vorhandenen Materiales durchgeführt, sowie die bekannte Schwierigkeit, die Vorstellung der latenten Wärme zu beseitigen und die hierauf bezüglichen Erscheinungen als Bewegungsphänomene darzustellen, keineswegs gehoben ist. Einen ihm eigenthümlichen Versuch, die Umsetzung des Lichtes in die übrigen Agentien darzuthum, beschreibt Grove mit den folgenden Worten: Eine zubereitete Daguerrotypplatte wird in eine mit Wasser gefüllte und oben mit einem Glasdeckel versehene Büchse eingeschlossen; der Glasdeckel ist mit einem Schirme bedeckt, zwischen ihm und der Platte befindet sich ein Gitter *(grille)* von Silberdraht, welches mit dem Ende einer Berguet'schen Spirale in Verbindung steht. An das andere Ende schliefst sich ein feiner Metalldraht, an diesen das Ende eines Galvanometerdrahtes, dessen anderes Ende mit der Daguerrotypplatte communicirt. Die Nadeln stehen auf Null. Sowie ein Strahl von Sonnen- oder Knallgaslicht auf die Platte fällt, werden die Nadeln abgelenkt, zum Beweise, dafs chemische Action, Electricität, Magnetismus, Wärme und Bewegung, Alles durch das Licht hervorgerufen wurden. — Neben philosophischen Erörterungen über das eigentliche Wesen physikalischer Ur-

Ueber Kräfte im Allgemeinen.

(1) Instit. 1848, 154., 162., 169., 176; Phil. Mag. [3] XXXI, 67.

Ueber Kräfte im Allgemeinen. sachen und die Mangelhaftigkeit der technischen Terminologie enthält die vorliegende Arbeit einige abnorme Ideen, wie die über die Ursache des Lichtes, welche Grove mit Umgehung eines Aethers in der Vibration der materiellen Molecüle finden will, eine Ansicht, welche durch das angeführte Beispiel der Abhängigkeit optischer Eigenschaften von der Structur wenig gestützt und durch die Consequenz, dafs der Himmelsraum mit materiellen Theilen erfüllt sei, wenig empfohlen wird. — Uebrigens bemerkt Grove ganz richtig, dafs die nächste Aufgabe bezüglich des Zusammenhanges der physikalischen Kräfte die numerische Bestimmung der Aequivalente sei. Die Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme durch Joule, die Mafsbestimmung magnetischer Kräfte durch Gaufs und Weber, die Messung des electrochemischen Aequivalentes des Wassers durch Weber sind Beispiele solcher Arbeiten.

Untersuchungen in ähnlicher Richtung wurden von Haughton (1) und von Goodman (2) (von letzterem in dem 8. Bande der Abhandlungen der literarischen und philosophischen Gesellschaft zu Manchester) mitgetheilt. Matteucci (3) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, welche ihm zu dem Schlusse zu berechtigen scheinen, dafs die Imponderabilien — Wärme, Licht und Electricität — sich bei dem chemischen Procefs in von einander unabhängigen Mengen entwickeln, so dafs durch das gleichzeitige Auftreten eines zweiten oder dritten derselben die Menge des ersten keine Aenderung erleide.

Tiefere Quellen der Mechanik. In der *Cambridge philos. soc.* hat Herr Ellis (4) in Anerkennung dessen, dafs die chemischen Processe noch keineswegs durch die Mechanik erklärt sind, ein neues Causalprincip aufzustellen sich veranlafst gesehen, welches er : $(Kraft)^2$ nennt, und welches zur Kraft, im gewöhnlichen

(1) Phil. Mag. [3] XXX, 437 u. 502. — (2) Phil. Mag. [3] XXXII, 172. — (3) Arch. ph. nat. IV, 381. — (4) Phil. Mag. [3] XXXIII, 393.

Sinne, ganz in derselben Beziehung stehen soll, wie letztere zur Geschwindigkeit. Herr Ellis bildet diese absurde Hypothese noch weiter aus, indem er zu : $(\text{Kraft})^3$, $(\text{Kraft})^4$, $(\text{Kraft})^n$ zurückgeht.

Gleichgewicht starrer Körper.

De Saint-Venant (1) bemerkt in einer Abhandlung über das Gleichgewicht fester Körper, dafs die Formeln der Molekularmechanik seither stets auf die Voraussetzung gegründet worden, dafs der Abstand zweier Moleküle der Gröfse, wie der Richtung nach, nur ganz kleine Veränderungen erleiden. Wenn Metall-Streifen oder Stäbe bis zur Berührung der Enden zusammengebogen oder gar mehrmals gewunden würden, sei jene Voraussetzung nicht mehr zulässig. St. Venant entwickelt neue Formeln unter der Annahme, dafs das Verhältnifs des Abstandes zweier Moleküle vor und nach der Verschiebung wenig von 1 verschieden sei. Nennt man 1) d_x, d_y, d_z die Verlängerungen dreier materieller Linien, welche in einem Punkte M des materiellen Körpers senkrecht aufeinander stehen, parallel den Coordinaten x, y, z, und 2) g_{yz}, g_{xz}, g_{xy} die kleinen Veränderungen der rechten Winkel, so ist für eine Verschiebung ξ, η, ζ :

$$d_x = \frac{d\xi}{dx} + \frac{d\xi^2 + d\eta^2 + d\zeta^2}{2\,dx^2}\,; \quad g_{yz} = \frac{d\eta}{dz} + \frac{d\zeta}{dy} + \left(\frac{d\xi}{dy}\frac{d\xi}{dz} + \frac{d\eta}{dy}\frac{d\eta}{dz} + \frac{d\zeta}{dy}\frac{d\zeta}{dz}\right)$$

und in diesen Ausdrücken verschwinden die zweiten Glieder unter der früher statuirten Voraussetzung, dafs ξ, η, ζ klein seien. Die Verlängerung einer andern Graden, welche mit den Coordinatenaxen die Winkel α, β, γ macht, ist

$$D = d_x \cos^2\alpha + d_y \cos^2\beta + d_z \cos^2\gamma + g_{yz}\cos\beta\cos\gamma + g_{xz}\cos\alpha\cos\gamma + g_{xy}\cos\alpha\cos\beta$$

St. Venant hat für einige einfachere Fälle Resultate aus diesen Formeln abgeleitet. — Rücksichtlich des Torsionswiderstandes, welchen ein Prisma mit rechteckigem Querschnitte darbietet, bemerkt St. Venant, dafs dieser früher fälschlich dem Trägheitsmomente des Querschnittes proportional gesetzt worden sei. Cauchy habe bereits gefunden, dafs bei gleichem Trägheitsmoment der Wider-

(1) Compt. rend. XXIV, 260.

Gleichgewicht starrer Körper.

stand gegen die Drehung um so geringer sei, je ungleicher die beiden Seiten des Querschnittes, so wie auch, dafs der vorher ebene Querschnitt bei der Torsion windschief werde, ähnlich wie die Flügel einer Windmühle, also doch mit geradlinigen Umfangslinien. St. Venant findet nun, dafs der ebene Querschnitt noch eine weitere Biegung erleidet, so dafs die krumme Fläche auf den vier schraubenförmig gewundenen Kanten senkrecht steht und die Umfangsseiten sich krümmen. Ein Versuch mit Stäben von Kautschuk bestätigt das theoretische Resultat. Defsgleichen stimmen damit die Versuche von Duleau über den Unterschied des Widerstandes cylindrischer und quadratischer Stäbe bei gleichem Trägheitsmoment des Querschnittes. Sind 2h und 2i die Seiten des Querschnittes eines parallelopipedischen Stabes, $G = \frac{2}{5} E$, worin E der Elasticitätscoëfficient (*G coëffic. d'elasticité de glissement*), ist endlich d der Torsionswinkel für die Längeneinheit, so findet St. Venant (1) das Drehungsmoment :

$$M = \frac{16}{3} G \,.\, dhi^3 - Gdi^4 \frac{1024}{\pi^5} \left\{ \frac{1 - e^{-\frac{\pi h}{i}}}{1 + e^{-\frac{\pi h}{i}}} + \frac{1}{3^5} \frac{1 - e^{-\frac{3\pi h}{i}}}{1 - e^{-\frac{3\pi h}{i}}} \right\}$$

Wenn $h = i$, also das Prisma eine quadratische Basis hat :

$$M = 0{,}841 \,.\, \frac{8\,Gdh^4}{3}$$

Wenn i sehr klein ist gegen h :

$$M = \frac{16}{3} Gdhi^3$$

wie auch schon Cauchy gefunden hatte. — Ein Cylinder mit kreisförmiger Basis, dessen Querschnitt das nämliche Trägheitsmoment hat, wie das Prisma im ersten hier erwähnten Falle, bietet ein Torsionsmoment $M = \frac{8}{3} Gdh^4$ dar. Während die Rechnung das Verhältnifs 0,841 giebt, folgt aus den Versuchen von Duleau an Eisenstäben 0,85, aus denen von Savart an Kupferstäben 0,82.

(1) Compt. rend. XXIV, 485.

Für einen Cylinder mit elliptischer Basis berechnet St. Venant (1) das Drehungsmoment $M = G\,d\,.\,\frac{4\,\mu\,\mu'}{\mu + \mu'}$, worin $\mu = \frac{\pi}{2}\,h\,i^3$ und $\mu' = \frac{\pi}{2}\,h^3\,i$, h und i aber die Axen der Ellipse sind. Er findet, dafs die elliptischen Querschnitte bei der Torsion die Form eines hyperbolischen Paraboloids annehmen. Gleichgewicht starrer Körper.

Die Theorie der Elasticität führt zu einigen Resultaten, welche sich vorzugsweise für die experimentelle Bestätigung eignen. So z. B. der Satz, dafs, wenn man einen Stab oder eine Saite durch eine Zugkraft um Weniges verlängert, auch das Volum zunimmt, und zwar so, dafs die Vermehrung der Volumeinheit halb so viel beträgt als die Zunahme der Längeneinheit. — Wertheim (2) findet die experimentelle Bestätigung dieses Satzes durch Cagniard-Latour unzureichend; Versuche mit Stäben von Kautschuk sowohl als mit cylindrischen Röhren von Messing und Glas, bei welchen die Volumänderung an oben eingekitteten Capillarröhren gemessen wurde, haben vielmehr die Vergröfserung der Volumeinheit nahe gleich $\frac{1}{3}$ der Zunahme der Längeneinheit ergeben. — Nennt man π die wirkende Druck- oder Zugkraft, ε die lineare Verlängerung im Sinne dieser Kraft, v die Volumänderung, k und K die Coëfficienten der lineären und kubischen Zusammendrückbarkeit oder Ausdehnbarkeit, so ist die Grundhypothese Cauchy's über die elastische Wirkung ausgedrückt durch die Gleichung $\pi = k\,.\,\varepsilon + K\,.\,v$. — Hieraus leitet Cauchy für einen Cylinder, auf dessen convexe Fläche keine Kraft wirkt, während ein Druck oder Zug an den Grundflächen angebracht ist, die Gleichung $v = \frac{k}{k + 2K}\,\varepsilon$ ab, und diese giebt, wenn man nach dem Resultat der Versuche $v = \frac{1}{3}\,\varepsilon$ nimmt, $k = K$, also $\pi = k\,(\varepsilon + v)$. — Führt man diese Bedingung in die allgemeinen Gleichungen Ueber Elasticität und Zusammendrückbarkeit fester Körper.

(1) Compt. rend. XXIV, 847. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 52; Compt. rend. XXVI, 206; Pogg. Ann. LXXIV, 150.

Ueber Elasticität und Zusammendrückbarkeit fester Körper.

des Gleichgewichts und der Bewegung ein, so gelangt man für gewisse specielle Fälle nun zu andern Formeln, als unter der früheren Voraussetzung : $v = \frac{1}{4} \varepsilon$, oder k = 2K. — Diese Formeln, angewandt auf Regnault's Versuche über kubische Zusammendrückbarkeit starrer Hüllen, geben folgende Bestätigung :

Hülle.	Kubische Zusammendrückbarkeit f. 1 Atm. auf 1 Qu. Cent.	Elasticitätscoëff. für 1 Quadratmillim. in Kilogr. nach der alten Formel.	der neuen Formel.	d. Verlängerung.
Kupferne Kugel . . .	0,0000013377	11550	10266	10519
Messingene Kugel . . .	0,0000014788	10447	9287	9277
Gläserner Cylinder mit halbkugelf. Grundfl. . .	0,0000022897	6748	5998	6040

Die Verbindung der Beziehung $v = \frac{1}{4} \varepsilon$ mit Cauchy's mathematischen Deductionen führt zu einer Gleichung, welcher genügt wird durch die Annahme, dafs die Molecularanziehung sich umgekehrt, *wie die 14. Potenz des Abstandes zweier Moleciüle* verhalte. Endlich folgt noch, dafs die Schallgeschwindigkeit in einer unbegrenzten Masse sich zu der in einem Faden von derselben Substanz verhält, wie $\sqrt{\frac{3}{2}}$: 1.

Elasticität u. Festigkeit verschiedner Glassorten.

Chevandier und Wertheim (1) haben die Elasticität und Festigkeit verschiedener Glassorten gemessen. Stücke von 1—2 Meter Länge aus Stäben gewonnen, welche auf 10—12 Meter ausgezogen waren, gaben für die Schallgeschwindigkeit äufserst schwankende Resultate. Diese wurden nicht eher übereinstimmend, als bis die Stäbe angelassen und sehr genau prismatisch mit quadratischem Querschnitte ausgearbeitet waren. Fensterglas gab eine Schallgeschwindigkeit zwischen 16,58 und 16,76; Spiegelglas zwischen 15,70 und 16,02. Aufser diesen beiden Sorten wurden noch Glas, wie es zu Gefäfsen dient, und Krystallglas geprüft. Die folgende Tabelle enthält einige Resultate.

(1) Ann. ch. phys. [3] XIX, 129 u. 252.

	Elasticitätscoëfficient aus der Schallgeschwindigkeit.	Cohäsion in Kilogrm. für 1 Qu.-Millim. Querschnitt.
Fensterglas	7917	1,763
Spiegelglas	7015	1,400
Farbloses Gefäfsglas	6890	1,002
Weifses od. farbiges Krystallglas	5477	0,665

Elasticität u. Festigkeit verschiedener Körper.

Die Dichte der Gläser nahm beim Anlassen etwas zu, defsgleichen der Elasticitätscoëfficient. Die Messung der Verlängerung gab für den letztern kleinere Werthe, als die Messung der Schwingungszahlen. Die gröfsere Elasticität der Gläser geht mit ihrer gröfseren Festigkeit Hand in Hand; diese Eigenschaften finden sich im geringsten Mafse bei den bleihaltigen Gläsern; bei solchen, welche kein Blei enthalten, finden sie sich in geringerem Mafse, wenn der Gehalt an Kalk klein und der an Kieselsäure verhältnifsmäfsig grofs ist.

Mechanische Eigenschaften der Hölzer

Chevandier und Wertheim (1) haben auch die mechanischen Eigenschaften der am Meisten vorkommenden Holzarten, welche seit Muschenbroek so oft untersucht worden sind, einer neuen Prüfung unterworfen, und dieselben nicht nur bezüglich der verschiedenen Arten, sondern auch bei der nämlichen Holzart in verschiedenem Alter, am obern und untern Theile des Stammes, am Umfang und im Innern desselben, in Form dünner Latten und Bretter wie in Form dicker Balken, ganz grün und in verschiedenen Stadien der Austrocknung verglichen. — In Richtung der Fasern liefsen sie quadratische Latten von 10^{mm} Dicke und 2^{m} Länge ausarbeiten, und bestimmten sie die Schallgeschwindigkeit aus den Längenschwingungen, die Elasticität aus der Verlängerung, die Cohäsion durch Belastung bis zum Zerreifsen. Senkrecht zur Faserrichtung wurden Stäbchen in radialer und tangentialer Richtung ausgearbeitet, und die Elasticität und Schallgeschwindigkeit durch die Querschwingungen gemessen. Es bestätigte sich hierbei auf's Neue, dafs die aus den Schwingungen abgeleiteten Elasticitäts-

(1) Compt. rend. XXIII, 663; Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. II, 481; ein Bericht darüber von Brogniart, Regnault u. Poncelet Compt. rend. XXIV, 537.

Mechanische Eigenschaften der Hölzer.

coëfficienten höher ausfallen, als die aus den Verlängerungen. In Beziehung der speciellen Resultate und Folgerungen müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen, aus der wir nur noch das Folgende entnehmen:

Namen der Holzart.	Dichte.	Schallgeschwindigkeit			Elasticitäts-Coëff.			Cohäsion		
		L	R	T	L	R	T	L	R	T
Acacie . .	0,717	14,19	—	—	1261,9	—	—	7,98	—	—
Tanne . .	0,493	13,96	8,05	4,72	1113,2	94,5	34,1	4,18	0,220	0,297
Hainbuche .	0,756	11,80	10,28	7,20	1085,7	208,4	103,4	2,99	1,007	0,618
Birke. . .	0,812	13,32	6,46	9,14	997,2	81,1	155,2	4,30	0,823	1,068
Buche . .	0,823	10,06	11,06	8,53	980,4	269,7	159,3	3,57	0,885	0,752
Stieleiche .	0,808	—	—	—	977,8	—	—	6,49	—	—
Steineiche .	0,872	11,58	9,24	7,76	921,3	188,7	129,8	5,66	0,582	0,406
Kiefer [P. sylv.]	0,559	10,00	8,53	4,78	564,1	97,7	28,6	2,48	0,256	0,196
Sycomore .	0,692	13,43	9,02	6,85	1163,8	134,9	80,5	6,16	0,522	0,610
Esche . .	0,697	14,05	8,89	7,60	1121,4	111,3	102,0	6,78	0,218	0,408
Erle . . .	0,601	13,95	8,25	6,28	1108,1	98,3	59,4	4,54	0,329	0,175
Espe . . .	0,602	15,30	9,72	5,48	1075,9	107,6	43,4	7,20	0,171	0,414
Ahorn . .	0,674	12,36	9,26	6,23	1021,4	157,1	72,7	3,58	0,716	0,371
Pappel . .	0,477	12,89	8,44	6,32	517,2	73,3	38,9	1,97	0,146	0,214
Ulme . . .	—	—	8,56	6,11	—	122,6	63,4	—	0,345	0,366

L bezieht sich auf die der Faserrichtung nach geschnittenen Stäbe, welche bis auf 20 pC. Feuchtigkeit getrocknet waren, R auf die in Richtung des Radius, T auf die in Richtung der Tangente der Jahresringe geschnittenen Stäbe.

Elasticität u. Cohäsion der hauptsächlichsten Gebilde des menschlichen Körpers.

Wertheim (1) hat ferner die Elasticität und Cohäsion von Knochen, Sehnen, Muskeln, Nerven, Arterien und Venen des menschlichen Körpers untersucht. Er fand (die Cohäsion in Kilogrm. für 1 Qu.-Millim. Querschnitt):

Substanzen.		Geschl.	Alter. Jahre.	Spec. Gew.	Elastic.-Coëff.	Cohäsion.
Knochen.	Wadenbein	W.	21	1,968	2181	6,87
„	Schenkelbein	W.	21	1,940	2710	10,26
„	Wadenbein	M.	30	1,984	1819	10,50
„	Schenkelbein	M.	30	1,997	2059	15,03
„	Wadenbein	W.	60	1,849	2421	6,40
„	Schenkelbein	W.	60	1,799	—	3,30
„	Wadenbein	M.	74	1,987	2638	7,30
„	Schenkelbein	M.	74	1,947	—	4,34
Sehnen des langen Fufssohlenmuskels .		W.	21	1,115	164,71	10,33
„ „ „ „		M.	35	1,125	139,42	4,91
„ des Beugemuskels d. grofsen Zehe		M.	35	1,132	128,39	—

(1) Ann. ch. phys. [3] XXI, 385.

Elasticität u. Cohäsion der hauptsächlichsten Gebilde des menschlichen Körpers.

Substanz.	Geschl.	Alter. Jahre.	Spec. Gew.	Elastic.-Coëff.	Cohäsion.
Sehnen des Beugemuskels der grofsen Zehe, leicht getrocknet . . .	M.	35	1,132	183,44	—
„ desselben, vollkommen trocken	M.	35	1,132	186,85	4,11
„ des langen Fufssohlenmuskels .	M.	40	1,124	134,78	7,10
„ desselben	W.	70	1,114	169,21	5,61
„ „	M.	74	1,105	200,50	5,39
Muskeln. Schneidermuskel	M.	1	1,071	1,271	0,070
„ derselbe	W.	21	1,049	0,857	0,040
„ „	M.	30	1,058	0,352	0,026
„ „	W.	60	1,040	—	—
„ „	M.	74	1,045	0,261	0,017
Nerven. Innerer Kniekehlennerv . .	W.	21	1,088	—	0,769
„ Lendennerv	W.	21	1,030	10,053	0,900
„ „	M.	35	1,071	23,943	0,963
„ hinterer Schienbeinnerv . .	M.	35	1,040	—	1,959
„ „ „ . .	M.	40	1,041	26,427	1,300
„ Lendennerv	W.	60	1,028	13,517	0,800
„ Wadenhautnerv	W.	70	1,052	23,878	3,530
„ Lendennerv	M.	74	1,014	14,004	0,590
„ hinterer Schienbeinnerv . .	M.	74	1,041	32,417	—
„ äufserer Rosenadernerv . .	M.	74	1,050	—	—
„ derselbe getrocknet	M.	74	1,129	164,20	9,46
Arterien des Schenkels.	W.	21	1,056	—	0,1403
„ „ „	M.	30	1,014	0,052	0,1660
„ desselben, knorpelig . . .	W.	70	1,085	—	0,1070
Venen. Schenkelvene	W.	21	1,055	0,844	0,0969
„ Innere Rosenader	W.	21	1,048	—	0,3108
„ Schenkelvene	W.	70	1,019	0,883	0,1490

Aus Wertheim's Versuchen ergiebt sich: 1) Das specifische Gewicht der Sehnen, Muskeln und Venen nimmt mit zunehmendem Alter ab, das der Arterien dagegen zu, in Folge einer Verknöcherung der Wände. 2) Die Knochengebilde verlängern sich fast ganz proportional der Belastung, ähnlich wie die unorganischen Körper und Hölzer, die weichen Theile des Körpers dagegen verlängern sich anfangs in wachsendem Verhältnifs und erst bei gröfserer Belastung tritt auch für sie nahezu das Verhältnifs der einfachen Proportionalität ein. 3) Die Elasticitätscoëfficienten der Knochen, Sehnen und Nerven scheinen mit dem Alter zuzunehmen, die der Muskeln dagegen sich beträchtlich zu vermindern. 4) Die Cohäsion aller Gebilde nimmt mit zunehmendem Alter ab. 5) Die Nervenstämme haben bei gleichem Querschnitte eine geringere Festigkeit als ihre

Elasticität u. Cohäsion der hauptsächlichsten Gebilde des menschlichen Körpers.

Zweige, und die letzteren eine geringere als ihre Fasern, so dafs die Festigkeit der Nerven in dem Mafs zu wachsen scheint, wie ihre Dicke abnimmt. 6) Wenn man die verschiedenen Gebilde nach der Gröfse ihres Elasticitätscoëfficienten oder nach ihrer Cohäsion ordnet, so erhält man in beiden Fällen die folgende Reihe : Knochen, Sehnen, Nerven, Muskeln, Venen, Arterien. 7) Durch Austrocknen wird die Elasticität und Cohäsion aller Theile vermehrt. — Die Versuche wurden 3 bis 4 Tage nach dem Tode angestellt. Für frische Muskeln scheint der Elasticitätscoëfficient etwa 1,15, die Cohäsion etwa 1,44 mal so grofs zu sein, als in der Tabelle angegeben.

Beziehungen zwischen dem Elasticitätscoëfficienten und der Schmelz-Wärme.

Person (1) bemerkt, dafs, wenn schon zwischen dem Elasticitätscoëfficienten mancher festen Körper und ihrer latenten Schmelzwärme sehr nahe eine Proportionalität bestehe, wie die Vergleichung von Zink mit Zinn, mit Blei und Wismuth lehre, dieses um so mehr der Fall sein müsse zwischen der latenten Schmelzwärme und einer Funktion des Elasticitätscoëfficienten, welche die Arbeit ausdrückt, die erfordert wird, um die Cohäsion der Molecüle in der Einheit des Gewichts so weit zu ändern, als dieses mit dem Uebergang vom starren in den tropfbaren Zustand nothwendig verbunden ist. Nimmt man einen Würfel von der Einheit des Gewichts (1 Grm.), und σ als die Verlängerung, welche die Seite erleiden mufs, wenn die Cohäsion aufgehoben werden soll; nimmt man weiter bis zu dieser Grenze die Zugkraft der Verlängerung s proportional, so ist die aufzuwendende Kraft $3\int_0^\sigma ds \,.\, ks = \frac{3}{2} k \sigma^2$. Es sei p das spec. Gewicht, q der Elasticitätscoëfficient, 1000 q die Anzahl Gramme, welche einen Stab von 1^{mm} Querschnitt auf die doppelte Länge auszuziehen vermögen, so ist $\frac{1}{p}$ alsdann das Volum des Würfels, $\frac{100}{p^{\frac{2}{3}}}$ der Querschnitt in Quadrat-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 265; Compt. rend. XXVII, 258; Instit. 1848, 269.

millim., und $\frac{100000\,q}{p^{\frac{1}{2}}}$ Grm. erzeugen eine Verlängerung von 1mm (der angenommenen Längeneinheit). — Ist S der Werth von σ, welcher der Längeneinheit entspricht, so ist $\sigma = \frac{S}{p^{\frac{1}{2}}}$ und die aufzuwendende Arbeit $= \frac{4{,}5\,q\,S^2}{p}$ in Kilogrammmetern. Für zwei Metalle hat man daher $\frac{q\,S^2}{p} : \frac{q_1\,S_1{}^2}{p_1} = l : l_1$, wo l die latente Schmelzwärme bezeichnet. Person fand, dafs den Beobachtungen Genüge geleistet wird, wenn man die Gleichung $\frac{S^2}{p + 2\sqrt{p}} = \frac{S_1{}^2}{p_1 + 2\sqrt{p_1}}$ annimmt, woraus sich dann die Formel ableitet $q\left(1 + \frac{2}{\sqrt{p}}\right) : q_1\left(1 + \frac{2}{\sqrt{p_1}}\right) = l : l_1$. Diese Formel bestätigt sich für Zink und Blei (5,28 ; 5,23), für Zinn und Blei (2,42 ; 2,65), Zink und d'Arcet'sche Legirung (3,92 ; 3,68), defsgleichen für Cadmium und Silber. Die Elasticitätscoëfficienten dieser beiden Metalle wurden von Wertheim mit grofser Genauigkeit bestimmt. Die Rechnung giebt dem Cadmium die latente Schmelzwärme 13,52; Person's Messungen 13,66. Für das Silber giebt die Formel 20,38, der Versuch 21,07.

Beziehungen zwischen dem Elasticitätscoëfficienten und der Schmelzwärme.

Gleichgewicht tropfbarer Flüssigkeiten. Zusammendrückbarkeit derselben.

Die älteren Versuche über Zusammendrückbarkeit tropfbarer Flüssigkeiten leiden sämmtlich an einer Ungenauigkeit, welche daraus entstand, dafs die Correction wegen der Zusammendrückbarkeit der Gefäfswände auf willkürlichen Voraussetzungen beruhte. Regnault (1) hat darum seine Versuche über Zusammendrückbarkeit des Wassers in Glas- und Messinggefäfsen sowie über die des Quecksilbers in einem Glaspiezometer so eingerichtet, dafs gleichzeitig die Volumänderung der Substanz der Gefäfswände daraus entnommen werden konnte. Die Compression geschah nicht durch eine Schraube, sondern durch gespannte Luft, was den grofsen Vortheil bietet, dafs man die Kraft ganz allmälig kann einwirken lassen, so dafs eine dauernde Formänderung des Piezometers nicht so leicht zu fürchten

(1) Relation etc. (vgl. S. 70), 429.

Zusammendrückbarkeit tropfbarer Flüssigkeiten.

ist. In fünf aufeinander folgenden Versuchen war das Piezometer 1) aufsen und innen dem atmosph. Drucke, 2) aufsen einem stärkeren, innen dem atmosph. Drucke, 3) aufsen und innen dem stärkeren Drucke, 4) aufsen dem atmosph., innen dem stärkeren Drucke und 5) wieder dem Druck wie unter Nr. 1) ausgesetzt. — Es ergaben sich hieraus jedesmal drei Gleichungen, deren zwei zur Bestimmung der Compression der Flüssigkeit und der Gefäfswand, die dritte zur Controle diente. Die Formeln sind von Lamé entwickelt für 1) eine sphärische Hülle, 2) eine cylindrische Hülle mit ebenen und 3) eine cylindrische Hülle mit sphärischen Grundflächen. Bedeuten μ und k die kubische Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit und der festen Substanz, V und U die Volume der im Piezometer 1) u. 2) enthaltenen Flüssigkeit, N und M die Verhältnisse dieser Volume zu demjenigen der starren Masse des Piezometers, ϑ die scheinbare Verminderung von V und U bei einem innern Drucküberschufs P; ϑ' und ϑ'' die scheinbare Vermehrung bei blos äufserem und bei innerem und äufserem Druck, so ist nach Lamé

für eine sphär. Hülle.	für eine cylindr. Hülle mit ebener Grundfl.	für eine cylindr. Hülle mit sphär. Grundfl.
$kP = \frac{1}{V}\left\{\frac{4\vartheta'}{9(N+1)}\right\}$	$kP = \frac{1}{U} \cdot \frac{3\vartheta'}{8(M+1)}$	$kP = \frac{\vartheta'}{\frac{8}{3}(M+1)U + \frac{9}{4}(N+1)V}$
$\vartheta'' = \vartheta - \vartheta'$	$\vartheta'' = \vartheta - \vartheta'$	$\vartheta'' = \vartheta - \vartheta'$
$\mu P = \frac{1}{V}\left\{\vartheta'' + \frac{4\vartheta'}{9(N+1)}\right\}$	$\mu P = \frac{1}{U}\left\{\vartheta'' + \frac{3\vartheta'}{8(M+1)}\right\}$	$\mu P = \frac{1}{U+V} + \frac{\vartheta'}{\frac{8}{3}(M+1)U + \frac{9}{4}(N+1)V}$

Für das Wasser erhielt Regnault folgende Resultate:

für den Druck von 1 Atmosph.	in einer Kupferkugel:	in einer Messingkugel:	in einem Glascylinder mit sphär. Grundfl.
μ	0,000047709	0,000048288	0,000046677
k	0,000001317	0,000001440	0,000002368

Die Zusammendrückbarkeit des Quecksilbers ergab sich für den Druck von 1 Atmosph. = 0,000003517, also für eine Belastung durch eine Quecksilbersäule von 1^m Höhe = 0,000004628. — Bei Gelegenheit dieser Versuche fand Regnault, dafs ein plötzlich einwirkender Druck von 10 Atmosphären aus dem Wasser nicht so viel Wärme entbindet, um seine Temperatur um $\frac{1}{50}{}^0$ zu erhöhen.

Zusammendrückbarkeit tropfbarer Flüssigkeiten.

Grassi (1) hat in **Regnault's** Laboratorium nach dessen Methode die Zusammendrückbarkeit noch einiger anderen tropfbaren Flüssigkeiten gemessen. Er fand :

Destillirtes luftfreies Wasser.

Temp.	Zusammendrückbarkeit f. d. Druck v. 1 Atmosph.
0°	0,0000505601
10°,8	0,0000487053
13 ,4	0,0000483777
15 ,5	0,0000477446
25 ,9	0,0000458425
34 ,8	0,0000455727
43 ,0	0,0000444137
53 ,3	0,0000443355

	Druck	Zusammendrückbark. f. 1 Atm.
Lösung von NaO, NO_5		0,0000306565
„ „ NaO, CO_2		0,0000303294
Künstl. Meerwasser		0,0000445029
Gesätt. Lösung von CaCl		0,0000209830
Aether	2^{m},589	0,00011137
„	5945, 000	0,00013073
Alkohol	1 ,748	0,0000824516
„	7158, 000	0,00008587

Colladon und **Sturm** hatten gefunden, dafs die Zusammendrückbarkeit des Alkohols und Aethers mit wachsendem Drucke abnehme. Die Versuche **Grassi's** sprechen für das Gegentheil, auch Chloroform und Essigäther verhielten sich analog.

Gleichgewicht gasförmiger Flüssigkeiten. Zusammendrückbarkeit derselben.

Die Untersuchungen, welche über die Gültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes bei hohen Druckkräften angestellt worden sind, theilen eine gemeinschaftliche Quelle der Ungenauigkeit, welche in dem bedeutenden Einflusse der Fehler der Volumbestimmung besteht, wenn die Gase durch hohen Druck bereits auf einen sehr kleinen Raum comprimirt worden sind. **Regnault** (2) ordnete seine zu demselben Zwecke dienenden Apparate deswegen so an, dafs der nämliche Raum der Manometerröhre in successiven Versuchen unter immer gröfseren Druckkräften gefüllt werden konnte, und das Volum durch Steigerung des Druckes jedesmal nur auf die Hälfte vermindert wurde. Die Volume 1 und ½ waren am Manometer durch zwei Merkstriche bezeichnet. — Eine ausführliche Beschreibung des Apparates, welcher im *Collége de France* in einem für **Savart's** hydraulische Versuche eigens erbauten Thurme aufgestellt war, findet man am angeführten Orte pag. 341 — 367. — Keines der untersuchten Gase folgt auch bei geringen Druckkräften dem Mariotte'schen Gesetze. Atmosphärische Luft, Stick-

(1) Compt. rend. XXVII, 153; Dingl. pol. J. CX, 31. — (2) Relation etc. (vgl. S. 70), 329.

Zusammendrückbarkeit gasförmiger Flüssigkeiten.

stoffgas und Kohlensäure sind stärker, Wasserstoffgas ist weniger zusammendrückbar, als der Funktion $\frac{V_0 \cdot P_0}{V_1 \cdot P_1} - 1 = 0$ entspricht, welche das Mariotte'sche Gesetz ausdrückt. Wollte man die Eigenschaft der ersteren Gase aus einem unvollkommenen Gaszustand erklären, so käme für das Wasserstoffgas die Ungereimtheit eines mehr als vollkommenen Gaszustandes heraus. Regnault glaubt, dafs $\frac{V_0 . P_0}{V_1 . P_1} - 1$ einer ziemlich verwickelten Funktion des Druckes und der Temperatur gleich zu setzen sei, deren Form auf experimentellem Wege allein wohl schwerlich werde aufgefunden werden. Er berechnet Interpolationsformeln nach der Form $\frac{r}{m} = 1 + A(m-1) + B(m-1)^2$, worin m das Verdichtungsverhältnifs, r das Verhältnifs der Druckkräfte bedeutet, und die Coëfficienten A und B die folgenden Werthe erhalten:

	Atmosph. Luft.		Stickstoffgas.		Kohlensäure.		Wasserstoffgas.	
	Zeichen	log.	Zeichen	log.	Zeichen	log.	Zeichen	log.
A	—	$\bar{3},0435120$	—	$\bar{4},8389375$	—	$\bar{3},9310399$	+	$\bar{4},7381736$
B	+	$\bar{5},2873751$	+	$\bar{6},8476020$	—	$\bar{6},8624721$	+	$\bar{6},9250787$

Aus diesen Formeln ergeben sich für das Verdichtungsverhältnifs m die beistehenden Druckkräfte:

m	Atmosph. Luft.	Stickstoffgas.	Kohlensäure.	Wasserstoffgas.
1	1,000000	1,000000	1,00000	1,000000
2	1,997828	1,998634	1,98292	2,001110
3	2,993601	2,995944	2,94873	3,003384
4	3,987432	3,991972	3,89736	4,006856
5	4,979440	4,968760	4,82880	5,011615
6	5,969748	5,980350	5,74296	6,017676
7	6,958455	6,972791	6,63985	7,025102
8	7,945696	7,964112	7,51936	8,033944
9	8,931573	8,954361	8,38152	9,044244
10	9,916220	9,943590	9,22620	10,056070
11	10,899724	10,931833	10,05345	11,069454
12	11,882232	11,919120	10,86324	12,084456
13	12,863838	12,905516	11,65541	13,101144
14	13,844670	13,891052	12,43018	14,119504
15	14,824845	14,875770	13,18695	15,139650
16	15,804480	15,859712	13,92608	16,161632
17	16,783675	16,942920	14,64771	17,185470
18	17,762562	17,825436	15,35148	18,211230
19	18,741258	18,807321	16,03733	19,238963
20	19,719880	19,788580	16,70540	20,268720

Von den Arbeiten über verschiedene Gegenstände der allgemeinen Bewegungslehre führen wir die folgenden an : Integration der Differenzialgleichungen der Bewegung eines materiellen Punktes sowie der allgemeinen Bewegungsgleichungen von Serret (1) und Sturm (2); über den Grundsatz der kleinsten Wirkung und seine Anwendbarkeit von Bonnet (3); Bemerkungen über Aehnlichkeit in der Mechanik von Bertrand (4); über Veränderung der willkürlichen Constanten in den Problemen der Dynamik von Ostrogradsky (5); eine Mittheilung über die symbolische Gleichung der Vibrationsbewegung in einem elastischen krystallisirten oder unkrystallisirten Mittel von O'Brien (6); eine Berechnung der Kraft, womit die Molecüle zusammenhängen und womit dieselben beim Entstehen von Niederschlägen aus der Auflösung zusammengeführt werden, nach dem Newton'schen Gravitationsgesetze von Seguin (7); über die Bewegung eines Systems von Molecülen, deren jedes aus mehreren Atomen besteht, von Cauchy (8). Ettingshausen (9) giebt eine unmittelbare Herleitung der Differenzialgleichungen der unendlich kleinen Bewegungen eines homogenen Systems von Molecülen aus den allgemeinen Gleichungen der unendlich kleinen Verschiebungen der Schwerpunkte der Molecüle irgend eines Systems. Allgemeine Bewegungslehre

Timmermanns (10) theilt folgenden Satz zur Theorie der Trägheitsmomente mit : Wenn man um jeden Punkt einer Axe, welche durch einen Körper gelegt ist, das Ellipsoid der Trägheitsmomente construirt, so wird die Axe ein Durchmesser dieser sämmtlichen Ellipsoide sein, und die damit conjugirten Diametralebenen gehen alle durch eine nämliche Grade, welche die Richtung des Stofses angiebt, durch welchen kein Druck auf die Axe ausgeübt Trägheits-Momente.

(1) Instit. 1848, 173 u. 183. — (2) Instit. 1848, 190. — (3) Instit. 1848, 184. — (4) Compt. rend. XXV, 163. — (5) Petersb. Acad. Bull. VII, 113. — (6) Phil. Mag. [3] XXXI, 376. — (7) Compt. rend. XXVII, 314. — (8) Compt. rend. XXIV, 414. — (9) Compt. rend. XXIV, 801. — (10) Instit. 1848, 42.

Trägheits-Momente. wird. — Diese Grade steht im Allgemeinen schief auf der Ebene, welche durch die Axe und den Schwerpunkt geht. Sie steht nur dann senkrecht, wenn die Axe bezüglich eines ihrer Punkte Hauptaxe der Trägheitsmomente ist. Im Falle der schiefen Stellung übt ein Stofs längs der gemeinschaftlichen Durchschnittslinie gar keinen Druck auf die Axe aus, sondern erzeugt eine Wirkung in der Richtung der Axe selbst.

Bewegung starrer Körper. Bewegung von Wurfgeschossen. Didion (1) theilt einen Auszug aus einer Arbeit über die wahre Bahn der Wurfgeschosse mit. Die analytische Lösung des Problems gab Resultate, welche mit allen früheren Beobachtungen, von welchen Didion eine Uebersicht giebt, nicht hinreichend übereinstimmen. Didion hat defswegen die Berechnung der Ballistik auf's Neue vorgenommen, indem er den Widerstand der Luft zwei Gliedern, welche die zweite und dritte Potenz der Geschwindigkeit enthalten, proportional annahm. Seine Resultate stimmen mit den Mittelwerthen aus den 1844 und 1846 zu Metz angestellten Messungen sehr genau. Die Abweichungen der Tragweiten und der Bahnen einzelner Schüsse schreibt Didion auf Rechnung besonderer ablenkender Ursachen, welche neben der Schwere und dem Luftwiderstande wirken sollen, jedoch vorerst nicht näher bezeichnet werden.

Elasticitäts-Coëfficient u. Drehschwingungen. Die Elasticitätscoëfficienten, welche aus den Drehschwingungen hergeleitet wurden, fielen immer kleiner aus, als die durch directe Beobachtungen bestimmten. Dies gilt für die Versuche Coulombs, welche Biot berechnete, sowie für diejenigen von Duleau, Savart, Bevan und Giulio. — Wertheim (2) hat die allgemeinen Gleichungen des Gleichgewichts und der Bewegung elastischer Körper in einer Weise umgeändert, dafs die Beziehungen zwischen dem Elasticitätscoëfficienten und den Längen- und Querschwingungen zwar die nämlichen bleiben, die jenes Coëfficienten zu den Drehschwingungen aber sich modificiren.

(1) Compt. rend. XXVII, 495; Instit. 1848, 143. — (2) Instit. 1848, 397; Ann. ch. phys. [3] XXV, 209.

Sind n und n' die Anzahl der Längen- und Drehschwingungen des tiefsten Tones, welchen ein am einen Ende eingespannter Stab giebt, so hat man für einen cylindrischen Stab Elasticitäts-Coëfficient u. Drehschwingungen.

nach Poisson's Formeln $\frac{n}{n'} = \sqrt{\frac{5}{2}} = 1{,}5811$

nach Wertheim's Formeln $\frac{n}{n'} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1{,}6330$

Savart hat dieses Verhältnifs durch den Versuch = 1,6668, Wertheim = 1,6309 gefunden.

Kirchhoff (1) theilte eine Bemerkung über die Theorie des Gleichgewichtes und der Bewegung einer elastischen Platte mit.

Poiseuille (2) hat in einer früheren Arbeit über die Ausflufsgeschwindigkeit des Wassers und des Weingeistes aus engen Röhren gefunden, dafs diese Geschwindigkeit sich direct wie der Druck und umgekehrt wie die Länge der Röhre verhält, vorausgesetzt, dafs diese Länge nicht unter eine gewisse Grenze herabgeht, welche mit ihrem Durchmesser ab- und zunimmt; während bei kürzeren Röhren die Geschwindigkeit in stärkerem Verhältnisse wächst, als der Druck. Er fand ferner, dafs, wenn alle übrigen Umstände die nämlichen sind, die Ausflufsmengen sich wie die vierten Potenzen der Röhrendurchmesser ververhalten. Bezeichnet man die Ausflufsmenge mit Q, den Druck durch die Höhe einer Wassersäule H, den Durchmesser der Röhre durch D, ihre Länge durch L, so ist $Q = k\,\frac{H \,.\, D^4}{L}$, worin k ein von der Natur der Flüssigkeit abhängiger Coëfficient ist, welcher rasch mit der Temperatur wächst. Für Wasser von der Temperatur t fand Poiseuille: Bewegung tropfbarflüssiger Körper. Ausflussgeschwindigkeit von Flüssigkeiten aus engen Röhren.

$$Q = 183{,}6724\,(1 + 0{,}0336793t + 0{,}0002209936t^2)\,\frac{H \,.\, D^4}{L}$$

Die Versuche mit Alkohol und Mischungen aus Alkohol und Wasser gaben das merkwürdige Resultat, dafs Alkohol

(1) Compt. rend. XXVII, 394. — (2) Mém. des Savans étrang. IX; Ann. ch. phys. [3] VII, 50.

Ausflussgeschwindigkeit von Flüssigkeiten aus engen Röhren.

langsamer ausfliefst als Wasser, ferner, dafs absoluter Alkohol von dem spec. Gewicht 0,8000 und eine Mischung von 1 Theil Alkohol mit $17\frac{1}{3}$ Gewichtstheilen Wasser von dem spec. Gewicht 0,9893 beinahe gleich schnell ausfliefsen, während eine Mischung von fast gleichen Gewichtsmengen beider Flüssigkeiten von der Dichte 0,93 mehr als die doppelte Zeit zum Ausfliefsen braucht. Es ist diefs nach Rudberg die Mischung von stärkster Verdichtung.

Nachdem Poiseuille sich überzeugt hatte, dafs die Ausflufsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten durch Beimischung von Körpern, welche sich darin lösen, auf gleiche Weise verändert wird, mag der Ausflufs durch starre Röhren von Glas oder Metall oder durch Röhren aus organischen Substanzen, wie sie z. B. die Capillargefäfse der Thiere darstellen, stattfinden, unternahm er im Interesse der Physiologie eine ausführliche Untersuchung (1) über die Beschleunigung oder Verzögerung, welche der Ausflufs des Wassers durch enge Glasröhren erleidet, wenn demselben Salze, Säuren, Basen in so geringen Quantitäten beigemischt werden, wie sie etwa in den Flüssigkeiten des thierischen Körpers enthalten sind. Durch diese geringe Beimischung von fremden Substanzen zu dem Wasser unterscheidet sich die Untersuchung Poiseuille's von einer ähnlichen, welche Girard im Jahr 1817 anstellte und bei welcher jene Substanzen im Verhältnifs von $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$ oder gar $\frac{1}{2}$ zugesetzt wurden. Die folgende Tabelle enthält die Resultate Poiseuille's. Die Salze sind nach den Säuren zusammengestellt, weil diese die Wirkung vorzugsweise zu bedingen scheinen.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXI, 76.

Ausfluss-geschwindigkeit von Flüssigkeiten aus engen Röhren.

Substanz.	M	Z
B. L=64; D=0,24946; H=1000; T=11°,6. (*)		
Jodkalium	0	568,3
"	0,1	567,6
"	0,2	566,7
"	0,4	565,6
"	0,8	563,5
"	2,0	557,6
"	10,0	530,4
"	20,0	505,7
"	50,0	474,9
Jodnatrium	0	569,5
"	0,4	569,6
"	2,0	569,8
"	10,0	570,0
"	20,0	577,1
Jod	0	568,3
"	gesätt.	568,7
Jodeisen	2	568,2
"	10	568,5
Bromkalium	0,4	565,8
"	2,0	560,0
"	10,0	537,6
T = 11°,2		
Salpeter	0	575,8
"	0,1	574,5
"	0,2	573,5
"	0,4	571,4
"	1,0	564,5
"	10,0	541,2
"	20,0	533,3
Salpeters. Ammoniak .	1,0	569,4
" " .	10,0	531,1
" Natron . .	1,0	575,9
" " . .	10,0	592,4
" Blei . . .	1,0	577,8
" " . . .	4,0	582,9
" Strontian .	1,0	578,8
" " .	4,0	586,7
" Kalk . . .	1,0	581,2
" " . . .	10,0	623,6
" Magnesia .	1,0	583,2
" " .	10,0	641,7
C. L=37; D=0,19495; H=1370,8; T=14°,2.		
Salpeters. Silberoxyd .	0	741,5
" " .	1,0	740,9
" " .	10,0	741,0

Substanz.	M	Z
B. H=1000. T=11°,9.		
		565,0
Chlorkalium . . .	1,0	560,8
" . . .	10,0	544,8
Salmiak	1,0	560,9
"	2,0	556,5
"	10,0	535,8
Chlornatrium . . .	1,0	569,4
" . . .	10,0	640,3
Chlorcalcium . . .	1,0	571,2
" . . .	10,0	620,7
Chlormagnesium . .	1,0	574,9
" . .	10,0	646,8
B. H=865,1. — T=11°,2.		
Quecksilberchlorid .	0	608,5
" .	gesätt.	607,8
Gesättigte Lösung .	10	608,1
" " .	20	607,9
B. H=100; T=11°,2.		
		575,8
Salzsaures Morphin .	1,25	589,8
" Strychnin .	1,4	590,0
T = 12°,7.		
		554,0
Cyankalium	1,0	551,6
"	4,0	548,8
Cyanquecksilber . .	1,0	558,4
" . .	4,0	564,3
	zu Serum:	
Serum		1014,5
Cyankalium	1,0	998,7
Cyanquecksilber . .	1,0	1025,3
T = 11°,2.		
		575,8
Schwefels. Kali . .	1,0	578,9
" "	4,0	592,1
" Ammoniak .	1,0	582,0
" " .	4,0	598,9
" Natron .	1,0	590,3
" " .	4,0	606,1
" Magnesia .	1,0	590,5
" " .	4,0	680,1
" Zinkoxyd .	2,0	595,6
" Eisenoxydul	2,0	609,5
" Morphin . .	1,25	590,3

(*) B dient zur Bezeichnung der Röhre, L bedeutet die Länge, D den Durchmesser der Röhre, H den Druck als Wassersäule in Millim., T die Temperatur; M bedeutet die Menge der zu 100 Thln. Wasser zugesetzten Substanz, Z die Ausflusszeit in Secunden. Die grösser gedruckten Zahlen sind die Ausflusszeiten des reinen Wassers.

Ausflussgeschwindigkeit von Flüssigkeiten aus engen Röhren.

Substanz.	M	Z
T = 12°,7.		
		575,8
Alaun	1,0	592,4
"	4,0	632,4
Phosphors. Kali . . .	1,0	583,4
" " . .	4,0	602,7
" Natron . .	1,0	588,6
" " . .	4,0	622,8
" Ammoniak	1,0	590,2
" "	4,0	626,2
T = 11°,2.		
		575,6
Arseniks. Kali . . .	1,0	583,3
" " . . .	2,0	590,8
" Natron . .	1,0	588,0
" " . .	4,0	617,3
Saur. kohlens. Ammon.	1,0	580,6
" " Kali . .	1,0	580,4
" " Natron .	1,0	589,8
Kohlens. Ammoniak .	1,0	583,8
" " .	4,0	602,9
" Kali . .	1,0	588,3
" " . .	4,0	617,0
" Natron . .	1,0	592,5
" " . .	4,0	622,7
T = 11°,8.		
		566,2
Oxals. Kali	1,0	571,1
" "	10,0	620,1
" Ammoniak . .	1,0	574,2
" " . .	4,0	596,6
" Natron . . .	1,0	578,4
Saur. oxals. Kali . .	1,0	573,4
B. H = 858; T = 14°,1.		
		620,0
Essigs. Bleioxyd . .	1,0	633,1
" " . .	4,0	653,5
B. H = 1000; T = 11°4.		
		571,1
Citronens. Eisen . .	2,0	595,3
T = 11,°2.		
		575,8
Brechweinstein . . .	1,0	581,2
" . . .	4,0	594,7

Substanz.	M	Z
D. L = 105; D = 0,17; H = 1998,6; T = 12°,8.		
		123'38"
Essigsaur. Ammoniak	2,0	122'25"
B. H = 1000; T = 11°,9.		
		564,7
Festes Kali	2,0	579,4
" Natron . . .	2,0	611,4
Concentr. Ammoniak	10,0	628,7
" " .	rein	725,4
T = 11°,2.		
		574,9
Jodwasserstoffsäure .	1,0	575,0
" .	4,0	574,5
Salpetersäure . . .	1,0	573,9
" . . .	3,2	574,6
" . . .	8,2	573,3
T = 11°,8.		
		566,2
Feste Jodsäure . .	1,0	570,1
" " . .	3,4	578,5
E. L = 27; D = 0,1316; H = 2012,2; T = 10°.		
		499
Blausäure	33,3	489
F. L = 70; D = 0,207; H = 2039,4; T = 10°		
Reines Serum		1448
100 Wasser zu 500 Serum		1277
100 Blausäure desgl. .		1278
100 Schwefelwasserst. desgl.		1266
B. H = 1000; T = 11°,6.		
		568,3
Bromwasserstoffsäure	1,0	569,7
"	7,2	571,4
Bromsäure	1,0	569,8
"	3,2	570,5
T = 11°,2.		
		575,8
Salzsäure	1,0	577,8
"	2,0	579,5
"	10,0	591,8
"	20,0	604,3
Kohlensäure . . .	gesätt.	580,5
Künstl. Selserwasser.	gesätt.	584,2

Ausfluss-geschwindigkeit von Flüssigkeiten aus engen Röhren.

Substanz.	M	Z	Substanz.	M	Z
		575,8			
Feste Oxalsäure . .	1,0	582,9	Feste Citronensäure .	1,0	586,0
„ „ . .	2,0	590,6	„ „ . .	10,0	682,1
„ „ . .	10,0	625,7	„ Arseniksäure. .	1,0	586,3
„ Phosphorsäure .	1,0	582,8	„ „ . .	4,0	618,0
„ „ .	4,0	603,9	Arsenige Säure . . .	1,0	578,6
Essigsäure	1,0	585,5	Concentrirte Schwefels.	1,0	589,6
„	10,0	633,4	„ „	rein	14595
„	rein	1315,0	Feste Weinsteinsäure .	2,0	601,1

Es ist bemerkenswerth, dafs Jodkalium von 60° an und Salpeter von 40° an in starken Dosen verzögernd anstatt beschleunigend wirken. — Im Allgemeinen beschleunigen den Ausflufs : Jod- und Bromkalium, salpetersaures Kali und Ammoniak, Salmiak und Chlorcalcium, Cyankalium und essigsaures Ammoniak. — Diese Salze müssen, in so weit sie nicht als Gifte wirken, den Blutumlauf beschleunigen, und directe Versuche an lebenden Pferden haben diefs für Jodkalium, Salpeter, Salmiak und essigsaures Ammoniak bestätigt. — Die übrigen untersuchten Salze sind ohne Einflufs auf die Ausflufsgeschwindigkeit.

Die Basen verzögern den Ausflufs sämmtlich; auch giebt es nur zwei Säuren, die Blausäure und Schwefelwasserstoffsäure, welche den Ausflufs zu beschleunigen scheinen.

Die weitere Untersuchung Poiseuille's, ob die Aenderungen, welche die beigemischten Substanzen auf die Dichte, die Capillaritätshöhe, die Leichtflüssigkeit und den Siedepunkt äufsern, oder ob die Zusammenziehung, welche bei der Mischung stattfindet, ob die Löslichkeit, die Verwitterbarkeit, das Krystallisationsbestreben der zugesetzten Körper mit der Aenderung der Ausflufsgeschwindigkeit in einer einfachen Beziehung stehe, hatte nur negative Resultate. Eine grofse Anzahl von Mineralwassern zeigte gerade das Verhalten, was sich nach ihrem Salzgehalte den oben angeführten Resultaten gemäfs erwarten liefs. Der Gehalt an Salzen vermindert die Ausflufsgeschwindigkeit, und diese Wirkung wird durch einen Gehalt an Schwe-

Ausfluss-geschwindigkeit von Flüssigkeiten aus engen Röhren.

felwasserstoff zum gröfsten Theil oder ganz aufgehoben, durch einen Gehalt an Kohlensäure dagegen verstärkt.

In der folgenden Tabelle sind die Ausflufsgeschwindigkeiten solcher Flüssigkeiten, welche als Nahrungsmittel dienen, verglichen, und der Einflufs verschiedener Körper auf die Ausflufsgeschwindigkeit des Blutserums angegeben.

Substanz.	M	Z
B. H = 800; T = 18°.		
Schwarzer Thee (*) .	0	602,0
„ „ . .	rein	611,5
Schwarz. u. grüner Thee in gleichen Theilen.	rein	614,0
Grüner Thee	rein	618,2
„ „	10	604,3
„ „	20	606,5
„ „	33,3	608,3
„ „	100	610,6
„ „	300	615,8
B. H = 1000; T = 11,2.		
		575,8
Madera	rein	1134,1
Moussirender Wein .	„	1152,9
„ „ (Sillery)	„	1462,8
Rum von Jamaica. .	„	1831,9
B. H = 1000; T = 9°,2.		
		611,2
Guaiacdecoct . . .	rein	612,4
Chinadecoct	„	625,1
„ . . .	100	617,4
Eibischdecoct . . .	rein	646,5
„ . . .	100	634,5

Substanz.	M	Z
B. H = 1000; T = 11°,2.		
		575,2
Serum von Ochsenblut	rein	1048,5
zu 100 Thln. Serum:		
Schwefelsäure (**) . .	0,5	1057,4
„ . .	1,0	1038,2
Citronensäure . . .	1,0	1035,5
„ . . .	10,0	1140,2
Essigsäure	1,0	1041,3
„	10,0	1070,7
Weinsteinsäure . . .	1,0	1041,1
„ . . .	10,0	1233,5
B. H = 1000; T = 14°,5.		
		535,2
Aether	rein	160,0
„	10	773,3
Alkohol v. 80° (Alkoholom.)	rein	1184,5
Concentr. Ammoniak .	„	688,1
Ammoniak mit 10 Thln. Alkohol	„	1320,6
Serum von Ochsenblut.	„	1029,0
Aether in Serum . .	1	1038,8
„ „ „ . .	2	1055,5
Alkohol in Serum. .	40	1223,4
Ammoniak „ . .	10	1000,1
„ „ . .	20	981,6
Aether im alkoholisirt. Serum (s. o.). . .	40	1434,1
Ammoniak in demselb..	40	1179,6
„ „ „ .	70	1141,5

Das Ammoniak fliefst langsamer als Wasser und verzögert dessen Bewegung, es beschleunigt dagegen den Ausflufs sowohl des reinen, als des mit Alkohol versetzten Serums. Poiseuille meint, dafs die Bekämpfung des Zustandes der Trunkenheit durch Ammoniak auf dieser Wir-

(*) Auf den Thee ward sein fünffaches Gewicht siedenden Wassers gegossen.
(**) Die concentrirte Schwefelsäure ward mit dem achtfachen, die Citronen-, Essig- und Weinsteinsäure vorher mit ihrem vierfachen Gewicht Wasser gemischt.

kung beruhe. Poiseuille hat noch die Ausflufsgeschwindigkeit der Blutflüssigkeit untersucht; es flossen gleiche Mengen der folgenden Flüssigkeiten aus :

Serum in	20 Min.	23 Sec.
„ das eine geringe Menge Blutkügelchen enthielt	21 „	17 „
Blut, welches von Fibrin befreit war, in	68 „	47 „

Stoss bewegter Flüssigkeiten auf eingetauchte Körper.

Von Saint Venant (1) ist eine Arbeit über die Theorie des Widerstandes in Flüssigkeiten erschienen, wonach das Paradoxon von d'Alembert, dafs ein in eine bewegte Flüssigkeit getauchter fester Körper von jener keinen Stofs erleiden, oder derselben keinen Widerstand entgegensetzen soll, durch gehörige Berücksichtigung der Reibung zwischen der Flüssigkeit und dem festen Körper gehoben ist. An die Stelle des Paradoxons tritt der Satz : eine in Bewegung befindliche Flüssigkeit übt auf einen in dieselbe getauchten Körper einen Stofs aus, gleich der ganzen Arbeit der Reibung zwischen der Flüssigkeit und dem starren Körper sowohl als zwischen den flüssigen Theilchen selbst.

De Caligny (2) beschreibt das Resultat einiger Versuche über das Intermittiren eines Wasserstrahls, welcher entweder aus theilweise verstopften Oeffnungen heraustritt, oder als Centralstrahl von mehreren andern Strahlen umgeben ist.

Aufserdem sind über die Bewegung von Flüssigkeiten noch folgende Arbeiten mitgetheilt worden : über die Continuitätsgleichung für die Bewegung von Flüssigkeiten, von Hobson (3); über die Bewegung einer Flüssigkeit in einem gleichartigen Mittel, von Magnus (4); über die Zusammenziehung des Wasserstrahls, von Hagen (5).

Heber, welcher sich selbst ansaugt.

Person (6) macht darauf aufmerksam, dafs das Problem des Hebers, der sich selbst ansaugt wenn nur sein

(1) Compt. rend. XXIV, 243; Bericht Cauchy's über zwei Abhandl. des Verf., angez. Compt. rend. XXIV, 675. — (2) Instit. 1848, 127. — (3) Phil. Mag. [3] XXX, 104. — (4) Berl. Acad. Ber. 1847, 305. — (5) Berl. Acad. Ber. 1847, 108. — (6) Compt. rend. XXVII, 321; Instit. 1848, 294; Dingl. pol. J. CX, 155.

Heber, welcher sich selbst ansaugt.

längerer Schenkel zuvor gefüllt war, in Péclet's Physik falsch gelöst sei. Ist a der kürzere, c der längere der beiden verticalen Schenkel und ist b der horizontale Schenkel, so giebt Péclet die Bedingung $c > 2a + b$, während die richtige Formel $c > a + \frac{H(a+b)}{H-a}$ ist, worin H die Höhe einer Flüssigkeitssäule von ein Atmosphäre Druck bedeutet.

Bewegung gasförmiger Körper. Ausfluss von Gasen.

Blake (1) hat eine theoretische Betrachtung über den Ausflufs von Gasen angestellt, welche wir darum nicht näher mittheilen, weil dieselbe zu völlig ungereimten Resultaten geführt hat, wie unter Anderm, dafs die Geschwindigkeit und Ausflufsmenge aus einem Gefäfs in den leeren Raum oder in ein anderes gaserfülltes Gefäfs ganz gleich seien, vorausgesetzt, dafs die Luft im letzteren noch nicht halb so dicht sei, als die im erstern Gefäfse.

Dynamik der Erde. Dichte des Erdkerns.

Wenn p den Druck an irgend einem Punkte des flüssigen Erdinnern, r die an demselben Punkte herrschende Dichte bedeutet, so folgert Roche (2) aus der Gleichung $\frac{dp}{dr} = Ar + Br^2$ das Gesetz der Dichte $r = r_0 (1 - \beta a^2)$ wo a den Halbmesser der Schichte bedeutet. $\beta = 0{,}8$ genügt der Praecession, sowie der Abplattung von $\frac{1}{300}$. Die Formel giebt für eine mittlere Dichte 5,5, an der Oberfläche die Dichte 2,1, in der Mitte des Halbmessers 8 und im Mittelpunkt 10,5, die Abplattung der Schichten nimmt zu von $\frac{1}{350}$ im Mittelpunkt bis $\frac{1}{300}$ an der Oberfläche. Die Schwere wächst unter Voraussetzung des obigen Gesetzes von der Oberfläche aus bis zu 0,82 des Halbmessers, bei 0,65 hat sie denselben Werth wie an der Oberfläche, und nimmt dann bis zum Mittelpunkt rasch ab.

Anziehung des Erdsphäroïds.

Guiot (3) hat eine Abhandlung mitgetheilt über die Anziehung der Erde auf Punkte ihrer Oberfläche und die Ableitung der elliptischen Gestalt des Erdsphäroids. Er geht dabei von einem ihm eigenthümlichen Satze aus, wel-

(1) Sill. Am. J. [2] V, 78. — (2) Instit. 1848, 185. — (3) Compt. rend. XXV, 195.

chem er den folgenden Ausdruck giebt : Um den Pol einer Kugel findet sich eine sehr kleine Zone, welche eine eben so starke Anziehung äufsert, als von dem ganzen übrigen Theile der Zone ausgehen würde, wenn sich diese zu einer vollständigen sphärischen Hülle schlösse. — Aufserhalb dieser unendlich kleinen Zone und von ihr aus gerechnet verhält sich die Anziehung einer Zone von constanter Dicke, wie der Sinus des halben erzeugenden Bogens. — Die Abplattung berechnet Guiot mit Zugrundelegung der Pendelbeobachtungen von Biot, Matthieu, Duperrey, Freycinet, Arago und Sabine = $\frac{1}{283}$. (Anziehung des Erdsphäroids.)

Hennessy (1) hat eine Abhandlung über die Anziehung der Sphäroide geliefert, worin der von Pontécoulant gegebene Beweis für ein wichtiges, von Laplace gegebenes Theorem, verbessert wird. (Anziehung der Sphäroide.)

Die Berechnung der Erdschwere oder auch der Pendellänge für eine Breite λ kann nach der Formel $l_\lambda = l + (l'' - l) \sin^2 \lambda$ geschehen, worin l die Pendellänge am Aequator, l'' die am Pole bedeutet. Da man hieraus für $\lambda = 45^\circ$, $l_\lambda = \frac{l + l''}{2}$ erhält, diefs aber mit der Wahrheit nicht vollkommen übereinstimmt, so zieht es Babinet (2) vor, die genauere Formel : $l_\lambda = l + (l'' - l) \sin^2 \lambda - \left(\frac{l'' + l}{2} - l'\right) \sin^2 2\lambda$ anzuwenden, worin l' die Pendellänge für $\lambda = 45^\circ$ bedeutet. (Abhängigkeit der Schwere von der Breite.)

Hearn (3) hat der königl. Gesellschaft zu London eine Mittheilung gemacht über die Störungen, welche bei Anwendung von Cavendish's Apparat zur Bestimmung der mittleren Erddichte durch den Diamagnetismus hervorgebracht werden. (Apparat zur Bestimmung der Erddichte.)

Roche (4) theilte Bemerkungen mit über die Unregelmäfsigkeiten in der Oberfläche des Meeres, als Folge localer Anziehungen. (Gestalt der Meeresfläche.)

(1) Phil. Mag. [3] XXXIII, 24. — (2) Compt. rend. XXVI, 265; Instit. 1848, 69. — (3) Phil. Mag. [3] XXXI, 73. — (4) Instit. 1848, 175.

Theorie der Maschinen. Theorie der Dampfmaschinen.

Crelle (1) kündigt eine ausführliche mathematische Theorie der Dampfmaschinen an. Er unterscheidet an der Dampfmaschine die Theile, welche zur Erzeugung der Kraft dienen, wie Esse, Kessel, Schornstein, Heifs- und Kaltwasserpumpe, welchen man im Allgemeinen mit mathematischer Behandlung darum noch nicht beikommen könne, weil es noch an der physikal. Grundlage allzusehr fehle, — von den Theilen für Benutzung der Kraft, wie Dampfstiefel, Wagebalken, Steuerung der Klappen, Wassersturz (bei den einfach wirkenden Maschinen, welche Wasser aus verschiedenen Tiefen heben sollen), Regulator, Condensator. Die wahre Theorie der letztern Theile sei zwar von Pambour in ihren Hauptgrundzügen gegeben; noch aber bleibe im Einzelnen Vieles zu thun. Crelle verspricht Untersuchungen über die Theorie des Schwungrades, der Absperrung, des Wassersturzes, des Watt'schen Vierseitgelenkes, sowie über das vortheilhafteste Maschinensystem überhaupt.— Einstweilen theilt Crelle Resultate bezüglich des Schwungrades mit.

Im weiteren Verlaufe seiner Untersuchungen (2) beschäftigt sich Crelle specieller mit der Absperrung und mit der Frage, ob der Wassersturz, — welcher da angewendet wird, wo die Maschine Wasser aus veränderlicher Tiefe zu holen, oder überhaupt sehr veränderliche Widerstände zu überwinden hat, — nicht durch eine Einrichtung von zuverlässigerer Wirkung zu ersetzen sei. Er bejaht diese Frage und schlägt eine ziemlich einfache, bessere Einrichtung vor.— Crelle findet auf theoretischem Wege, dafs Woolf's Expansionsmaschine mit zwei Cylindern den gröfsten Nutzeffect giebt, viermal so viel, als eine Maschine mit Niederdruck und Condensation ohne Absperrung.— Weiter findet er, dafs durch die Dampfstrahlventilation in den Locomotiven viel Kraft verloren gehe und dafs man weit vortheilhafter eine andere Ventilationsart anwende.

(1) Berl. Acad. Ber. 1847, März. — (2) Berl. Acad. Ber. 1848, Apr.; Instit. 1848, 369.

Wir haben dem Vorhergehenden noch die Beschreibung einiger Apparate zuzufügen :

Apparate. Gleichförmige Kreisbewegung mittelst Gewichte.

In der practischen Mechanik und bei zahlreichen physikalischen Versuchen kommt die Aufgabe vor, mittelst Gewichte eine gleichförmige Kreisbewegung hervorzubringen. Jacobi (1) findet die seither angewendete Methode, — wonach man die Rolle, an welcher das Gewicht wirkt, durch mehrere Räder und Getriebe mit einer Axe verbindet, welche mit Windflügeln versehen ist und sich mit grofser Geschwindigkeit umdreht, — unbequem, weil der Apparat complicirt sei, eine namhafte Zeit verfliefse, bis die Bewegung zur gröfsern und damit zur gleichförmigen Geschwindigkeit gekommen sei, und weil bei plötzlicher Arretirung wegen der Gröfse der bewegten Massen und ihrer Geschwindigkeit eine heftige Reaction eintrete. Jacobi schlägt vor, die Flügel anstatt in Luft in einem stärker widerstehenden Mittel, insbesondere in Oel, gehen zu lassen. Auf dem Boden des Gefäfses, welches die Flüssigkeit enthält, befindet sich ein Pfannenlager, in welchem der Zapfen einer vertikalen Welle läuft, welche die Flügel trägt. Durch seichteres oder tieferes Eintauchen derselben in die Flüssigkeit kann man die Geschwindigkeit reguliren, und wo veränderliche Widerstände vorkommen, könnte diese Regulirung mittelst einer dem Regulator der Dampfmaschinen ähnlichen Vorrichtung durch den Apparat selbst besorgt werden.

Aräometer-Pipette.

Schafhäutl (2) schlägt ein Instrument vor, welches dazu dienen soll, aus Flüssigkeiten, deren spec. Gewicht innerhalb gewisser Grenzen schwankt, wie z. B. aus verschiedenen Biersorten, immer gleiche Gewichtsmengen auf eine einfache Weise, nach Art des Stechhebers, herauszunehmen. Das ganze Instrument ist etwa $0^m,4$ lang und besteht aus einer Glasröhre von etwa 5^{mm} Durchmesser im Lichten, welche an ihrem oberen Theile so beschaffen sein mufs, dafs das Volum der Glaswand dem von ihr umschlos-

(1) Petersb. Acad. Bull. VI, 104; Pogg. Ann. LXXI, 390. — (2) Dingl. pol. J. CIX, 209.

Aräometer-Pipette. senen Raume gleich ist. In der Nähe des unteren Endes ist die Röhre in ein erweitertes Gefäfs ausgeblasen, weiter wird über dieselbe von Oben her ein gläsernes Schwimmgefäfs gezogen, so dafs das Ganze als Aräometer schwimmt. Die Dimensionen sind so abgemessen, dafs das Instrument 1000 Gran Wasser im Inneren fafst, in der nämlichen Stellung, in welcher der Glaskörper 1000 Gran Wasser verdrängt, und vermöge der oben erwähnten Eigenschaft des Halses erhält man das nämliche Gewicht auch in Flüssigkeiten von gröfserer Dichte, indem hier das Instrument weniger tief einsinkt. Man kann es von dem Niveau der ersten Einsenkung bis zur Schwimmkugel herab benutzen. Schafhäutl's Instrument diente von 1,000 bis 1,026 spec. Gew. — Das Nähere über die complicirte Anfertigung und Adjustirung des Instrumentes siehe a. a. O.

Aneroïd-Barometer. Das Aneroïdbarometer, von Vidi (1) erfunden, besteht aus einer ¼ Zoll tiefen Metallbüchse, welche luftleer gemacht und dann hermetisch verschlossen ist. Der obere Boden ist dünn, und seine Beweglichkeit durch concentrisch eingeritzte Kreise noch gesteigert, so dafs er bei jeder Aenderung des Luftdruckes eine andere Lage einnimmt. Die Dose ist in eine runde Büchse eingelegt, und mit dem Mittelpunkt des beweglichen Bodens ein Hebelwerk verbunden, welches jede Bewegung, 600—700 mal vergröfsert, auf einen Zeiger überträgt, der sich auf der Aufsenseite der Büchse an einer Theilung herbewegt. Einmal mit dem Quecksilberbarometer verglichen, können die Beobachtungen an demselben durch die am Aneroïdbarometer ersetzt werden, vorausgesetzt, dafs man keine gröfsere Genauigkeit als bis auf ¼ Linie verlangt (2). Veränderungen der Temperatur haben keinen merklichen Einflufs auf den Gang dieses Barometers. Er ist leicht transportabel, da die Büchse nur etwa 4 Zoll im Durchmesser und 1¾ Zoll in der Dicke mifst.

(1) Compt. rend. XXIV, 975; Pharm. J. Trans. VII, 479. — (2) Pogg. Ann. LXXIII, 620.

Aufserdem führen wir noch an : ein Sphärometer von Perreaux (1), Verbesserung des Wheatstone'schen Chronoscops von Hipp (2); Messung periodischer Bewegungen von grofser Schnelligkeit von Doppler, mitgetheilt von Bolzano (3); eine Uhr mit conischem Pendel von L. Foucault (4), Bemerkungen hierzu von Arago (5), Winnerl (6), St. Preuve (7) und Garnier (8); über ein Centrifugalpendel mit wirklichem Isochronismus von Pecqueur (9); ein Mittel, die astron. Pendel dem Einflufs der Aenderungen der Temperatur und des Druckes zu entziehen, von Faye (10); Compensation der astronom. Uhren von Porro (11) und von Lauguier (12); Verbesserung des parabol. Pendels von Huyghens, von St. Preuve (13); über ein neues System hydraulischer Motore von de Caligny (14) und Bourdon (15); Schraubenpumpe von Guillemot (16); Barometer von Lefranc (17); Verbesserungen an Aërostaten von Gaudin (18); Anemometer von Henry (19) und Cockburn (20), Reflexionsanemometer von Aimé (21), Schraube als Luftmotor von Planzanet (22); Locomotive durch Kohlensäure getrieben von Jagu (23); Hydraulischer Telegraph von Pigoni (24). Apparate.

(1) Compt. rend. XXVII, 585. — (2) Pogg. Ann. LXXIV, 589. — (3) Pogg. Ann. LXXII, 530. — (4) Compt. rend. XXV, 154. — (5) Compt. rend. XXV, 160. — (6) Compt. rend. XXV, 214. — (7) u. (8) Compt. rend. XXV, 215. — (9) Compt. rend. XXV, 251. — (10) Compt. rend. XXV, 875. — (11) Compt. rend. XXV, 940. — (12) Compt. rend. XXV, 415 u. 941. — (13) Compt. rend. XXV, 392. — (14) Compt. rend. XXVII, 420; Instit. 1848, 31. — (15) Instit. 1848, 87. — (16) Compt. rend. XXVII, 447. — (17) Pogg. Ann. LXXIV, 462. — (18) Compt. rend. XXIV, 306. — (19) Compt. rend. XXIV, 877. — (20) Instit. 1848, 52. — (21) Ann. ch. phys. [3] XVII, 498; Pogg. Ann. LXX, 578. — (22) Compt. rend. XXIV, 446. — (23) Compt. rend. XXVI, 339. 390. — (24) Compt. rend. XXIV, 387.

Akustik.

Schallgeschwindigkeit in tropfbarflüssigen Körpern.

Um die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten aus dem Tone abzuleiten, welche diese Flüssigkeiten in einer Orgelpfeife geben, hat Wertheim (1) einen Apparat construirt, welcher aus einem Flüssigkeitsreservoir, einer Orgelpfeife, einer Pumpe, einem Luftbehälter und einem Manometer besteht. Die Pfeife kann mit Hülfe der Pumpe beliebig mit Luft oder mit der betreffenden Flüssigkeit angeblasen werden. In dem letzteren Fall gehört besondere Sorgfalt dazu, die falschen zischenden Töne zu vermeiden; der Mund der Pfeife mufs etwas weniger breit und lang sein als für den Fall des Anblasens mit Luft, die Spalte mufs gröfser, und die Lippe mehr nach Innen der Röhre geneigt sein. Luftblasen oder leichtes in der Flüssigkeit suspendirtes Pulver verhindern das Zustandekommen des Tones gänzlich. Bei Vermeidung aller dieser Einflüsse aber erhält man den Grundton und die harmonischen Obertöne, je nach dem angewendeten Drucke. Wenn die Orgelpfeifen mit Luft angeblasen werden, geben sie immer einen tieferen Ton, als man nach der Länge der Pfeife und der bekannten Schallgeschwindigkeit in der Luft erwarten sollte. — Liskovius (2) hat bewiesen, dafs die Senkung des Tones bei sonst gleichen Umständen mit der Gröfse des Querschnittes wächst. Jene hat ihren Grund in einer Verlängerung der schwingenden Luftsäule über die Grenzen der Pfeife hinaus, und ist also bei offenen Pfeifen beträchtlicher als bei gedeckten, da bei letzteren eine solche Störung nur am Mundstück eintreten kann. Nimmt man zu einem Mundstück zwei offene Röhren, L_1 und L_2, und geben diese Grundtöne von n_1 und n_2 Schwingungen, woraus dann ohne weitere Correction die Schall-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 434; Compt. rend. XXIV, 656; XXVII, 150; Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. II, 497. — (2) Pogg. Ann. LVIII, 95; LX, 482.

geschwindigkeiten. v_1 und v_2 sich berechnen, und sind endlich x und y die Correctionen am Mundstück und am oberen Ende ausgedrückt in der nämlichen Einheit, wie die Röhrenlänge, so hat man $x + y = \frac{v_2 - v_1}{n_1 - n_2}$, und wenn n_1' und n_2', v_1' und v_2' die nämliche Bedeutung für die gedeckten Röhren haben $x = \frac{v_1' - v_2'}{2(n_1' - n_2')}$. Die Correctionen können sonach gesondert berechnet werden; allein eine Hauptschwierigkeit bleibt zurück, indem der Grundton nicht ganz fix ist, sondern mit der Stärke des Windes sich etwas ändert. Will man die harmonischen Obertöne benutzen, so fällt der abgeleitete Grundton um so höher aus, je höher der benutzte harmonische Ton liegt. — Wertheim berechnete die Correctionen nur aus solchen Tönen, welche mit gleichen Druckkräften hervorgebracht wurden. Er fand bei dieser Gelegenheit, indem er die den verschiedenen Obertönen am Meisten zusagenden Druckkräfte verglich, dafs sich dieselben, wenn Luft, oder wenn tropfbare Flüssigkeiten tönen, wie die Quadrate der Ordnungszahlen in der harmonischen Reihe verhalten. — Die auf diese Weise gemachten zahlreichen Bestimmungen der Schallgeschwindigkeit weichen nie um mehr als 1 pC. von der auf anderem Wege gefundenen ($332^m,3$) ab. Die Geschwindigkeit des Schalles ist also in einer unbegrenzten Luftmasse die nämliche, wie in einer cylindrischen Säule.

Schallgeschwindigkeit in tropfbar-flüssigen Körpern.

Die Messungen der Töne des in der Pfeife schwingenden Wassers ergeben die Schallgeschwindigkeit von $1173^m,4$ bei 15° C. Nimmt man an, dafs das oben (S. 128) für die starren Körper abgeleitete Gesetz auch für die tropfbarflüssigen Körper gelte, so erhält man für 15° die Schallgeschwindigkeit $1173,4 \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} = 1437^m,1$, während die Beobachtung bei 9° 1435^m ergeben hat. Man mufs also annehmen, dafs auch in Flüssigkeiten sich die Schallgeschwindigkeit in unbegrenzter Masse zu der in einem flüssigen Faden verhält wie $\sqrt{\frac{3}{2}} : 1$, was nur möglich ist, wenn das Gesetz der Gleichheit des Druckes nach allen

Schallgeschwindigkeit in tropfbar-flüssigen Körpern.

Seiten, in der schwingenden Flüssigkeitsmasse nicht mehr herrscht. — Durch experimentelle Bestimmung der an der Röhrenlänge anzubringenden Correctionen, Messung der Schwingungszahlen und Berücksichtigung des eben ausgesprochenen Satzes, sind die folgenden Werthe erhalten worden :

Flüssigkeit.	Temp.	Dichte.	Schallgeschwindigkeit in einer Säule.	in unbegrenzt. M.	Zusammendrückbarkeit
Seinewasser . . .	15°	0,9996	1173m,4	1437m,1	0,0000491
Künstl. Meerwasser	20°	1,0264	1187 ,0	1453 ,8	0,0000467
Lösung v. ClNa . .	18°	1,1920	1275 ,0	1561 ,6	0,0000349
" " SO_3NaO	20	1,1089	1245 ,2	1525 ,1	0,0000393
" " CO_2NaO	22,2	1,1828	1301 ,8	1594 ,4	0,0000337
" " NO_5NaO	20,9	1,2066	1363 ,5	1669 ,9	0,0000301
" " Cl Ca .	22,5	1,4322	1616 ,3	1979 ,6	0,0000181
Absol. Alkohol . .	23,0	0,7960	947 ,0	1159 ,8	0,0000947
Terpenthinöl . .	24,0	0,8622	989 ,8	1212 ,3	0,0000800
Schwefeläther . .	0,0	0,7529	946 ,3	1159 ,0	0,0001002

Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der Luft.

Challis (1) hat die mathematische Theorie der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles und der Luftvibrationen einer neuen Behandlung unterworfen und dadurch Veranlassung zu einer Discussion gegeben, an welcher sich Airy (2) und Stokes (3) betheiligten, welche indeſs bis jetzt ohne erhebliche Resultate geblieben ist.

Wie Challis, so hat auch Blake (4) die Laplace'sche Correction der Newton'schen Formel für die Schallgeschwindigkeit angefochten. Ist H die Höhe einer Luftsäule, von überall der nämlichen Dichte wie am Orte der Schallverbreitung, welche einen dem atmosphärischen gleichen Druck ausübt, ist h die Höhe einer gleich dichten Luftsäule, deren Druck der Vermehrung der Dichte entspricht wie sie in der Schallwelle wirklich eintritt, so findet Blake die Geschwindigkeit des Schalles derjenigen gleich, welchen ein durch den Raum $\frac{H+h}{2}$ fallender Kör-

(1) Phil. Mag. [3] XXXII, 276. 494; XXXIII, 98. 360. 462. — (2) Phil. Mag. [3] XXXII, 339. — (3) Phil. Mag. [3] XXXIII, 349. — (4) Sill. Am. J. [2] V, 372.

per erlangt, während Newton diesen Fallraum $\frac{H}{2}$, also von der Intensität des Schalles unabhängig, gefunden hatte. — Blake berechnet nach seiner Formel die der Geschwindigkeit von 1142 Fufs entsprechende Intensität der Welle und die gröfsere Dichte der Luft in derselben nach den Formeln $h = \frac{V^2}{32} - H$; $d = \frac{V^2}{32\,H}$, wo die Dichte der umgebenden Luft zur Einheit angenommen ist, und findet h = 12937 Fufs, d = 1,465, während H = 27818, ein Resultat, dessen Ungereimtheit sogleich einleuchtet, wenn man in Anschlag bringt, wie gering die Schwingungsweite tönender Körper meist im Verhältnifs zur Wellenlänge ist. — Blake ist der Meinung, dafs aus der von ihm nachgewiesenen Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Intensität sich die grofsen Abweichungen erklären, welche sich bei den Messungen ergeben haben. Doch zeigt eine genauere Betrachtung der Methoden, dafs die seither anerkannten Fehlerquellen, namentlich der Einflufs des Windes, zur Erklärung jener Abweichungen ausreichen.

Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der Luft.

A. Seebeck (1) hat gezeigt, wie man die Lage der Schwingungsknoten, der Wendepunkte und der Punkte stärkster Schwingung und Biegung nicht gespannter schwingender Stäbe, welche seither nur für einen an beiden Enden freien Stab berechnet worden sind, für alle übrigen Fälle nach einem gemeinsamen Verfahren berechnen kann. In einer Tabelle wird die Uebersicht der Rechnungsresultate gegeben. — Der zweite Theil der Abhandlung bezieht sich auf die Schwingungen gespannter Stäbe, unter welchen Fall, streng genommen, die gespannten Saiten gehören. N. Savart hatte experimentell, Duhamel theoretisch den Satz zu begründen gesucht, dafs wenn n die Schwingungsmenge der gespannten Saite, n_0 die der nicht gespannten Saite, $n_{\prime}$ die der nicht steifen gespannten Saite, alsdann $n^2 = n_0^2 + n_{\prime}^2$ sei. Seebeck leitet aus der allgemeinen Bewegungsgleichung

Tonschwingungen von Stäben und Saiten.

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 442.

Tonschwingungen von Stäben und Saiten.

für Saiten die hinlänglich genaue Näherungsformel für den i^{ten} Ton her :

$$n = i\, n_{,} \left(1 + i^2\, \delta\right)$$

$$n_{,} = \frac{\pi}{l}\sqrt{\left\{\frac{Pg}{p}\left(1+4\sqrt{\frac{a}{Pl^2}} + 12\,\frac{a}{Pl^2}\right)\right\}} \text{ und } \delta = \tfrac{1}{4}\pi^2\,\frac{a}{Pl^2}$$

worin P die Spannung, l die Länge, p das Gewicht der Längeneinheit der Saite und a die elastische Constante bedeutet. Die Abweichung des i^{ten} Tones von der harmonischen Reinheit ist hiernach gleich $\frac{1+i^2\delta}{1+\delta}$.

Bellani (1) führt Beobachtungen von Gattoni an, wonach in freier Luft straff ausgespannte Eisendrähte nur dann tönen sollen, wenn ein Witterungswechsel eintritt, aufserdem weder bei heiterem, noch bei regnichtem oder sehr windigem Wetter.

Theorie der musikalischen Töne.

Robert Lefebvre (2) hat der französischen Academie eine mathematische Theorie der musikalischen Töne, verbunden mit einer Erörterung des allgemeinen Princips der Musik, mitgetheilt.

Töne durch den electrisch. Strom.

Wertheim hatte in einer früheren Arbeit (3) zu beweisen gesucht, 1) dafs der electrische Strom eine vorübergehende Verminderung des Elasticitätscoëfficienten der Leiter bewirkt, 2) dafs die Magnetisirung des Eisens gleichfalls von einer geringen Abnahme des Elasticitätscoëfficienten begleitet ist, welche mit Unterbrechung des Stromes nur theilweise verschwindet. — In einer zweiten Untersuchung (4) sucht er den mechanischen Effect näher auszumitteln, welcher durch einen äufseren (durch eine umgewundene Spirale gehenden) oder inneren Strom auf Eisen- und Stahlstäbe ausgeübt wird, und ferner die Gesetze, welchen die durch die longitudinale und transversale Erschütterung hervorgerufenen Töne folgen. Die Resultate seiner Arbeit spricht Wertheim in folgenden Sätzen aus :

(1) Aus Giornale dell' Instit. Lombardo, XV, in Arch. ph. nat. IV, 180. — (2) Instit. 1848, 398. — (3) Ann. ch. phys. [3] XII, 610. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 302; Compt. rend. XXVII, 505; Instit. 1848, 142.

1) Ein Strom, welcher durch eine um eine Eisenmasse gewundene Spirale geht, übt auf diese Masse eine anziehende Wirkung aus, ähnlich der von Arago entdeckten Anziehung von Eisenfeile durch den electrischen Leitungsdraht. 2) Diese Zugkraft, welche der Stromstärke und der Gröfse der Eisenmasse proportional ist, kann man sich aus einer longitudinalen und einer transversalen Composante bestehend denken. 3) Die erstere strebt, je nach der Stellung der Spirale, den Eisenstab zu verlängern oder zu verkürzen. 4) Die transversalen Composanten, deren mechanisches Aequivalent man leicht in Gewichten ausdrücken kann, treten nur bei excentrischer Lage des Eisenstabes auf; sie halten sich im Gleichgewicht, wenn die Axen des Stabes und der Spirale zusammenfallen. 5) Der durchgehende oder innere Strom übt einen plötzlichen Stofs auf den eisernen Leiter aus, und zwischen dieser Wirkung und einer in gleichem Sinne wirkenden mechanischen Kraft ist kein Unterschied. 6) Alle deutlichen Töne, welche durch den äufseren oder inneren Strom, oder durch die Verbindung beider in einem Stabe, einem Faden, einer Platte von Stahl und Eisen hervorgebracht werden, finden in den vorhererwähnten mechanischen Wirkungen ihre vollständige Erklärung. Die durch die longitudinalen Composanten erzeugten Töne sind die nämlichen, wie die durch einen Schlag auf das Ende des Stabes in Richtung seiner Axe hervorgebrachten Longitudinaltöne. — Wartmann (1) glaubt aus einer Reihe von Versuchen mit Glasplatten, deren Harz- oder Zinnfoliebelegung electrisch geladen wurden, mit Saiten, Platten und Stäben von Eisen, Kupfer und Messing, welche der inducirenden Wirkung des Stromes oder eines Magneten ausgesetzt wurden und unter diesen Umständen ihre natürliche Tonhöhe beibehielten, schliefsen zu dürfen, dafs die Induction die Elasticität nicht merklich ändert.

Töne durch den electrischen Strom.

(1) Arch. ph. nat. VIII, 177.

Töne durch den electrischen Strom.

Nach de la Rive (1) entsteht in einem metallischen Leiter jedesmal ein Ton, wenn durch denselben ein discontinuirlicher Strom geht, während sich in der Nähe ein Electromagnet befindet oder ein umgebender Schraubendraht, durch welchen ein continuirlicher Strom in gleicher Richtung mit dem tonerzeugenden geht, — mag man den Leiter als geraden oder schraubenförmig gewundenen Draht, als Stab oder Röhre anwenden. —.

Hat man den tongebenden Leiter schraubenförmig gewunden, so giebt der discontinuirliche Strom ohne Weiteres einen Ton, welcher aber durch eine äufsere oder innere Spirale mit stetigem Strome verstärkt wird. — Sobald man neben dem discontinuirlichen noch einen stetigen Strom durch den nämlichen Leiter gehen läfst, hört der Ton auf. Es scheint demnach, als ob der Ton durch Molecularoscillationen entstehe, welche dann wegfallen, wenn die Molecüle durch einen stetigen Strom eine unveränderte Lage erhalten. Eine Röhre von weichem Eisen zwischen beiden Schraubendrähten verstärkt den Ton, wenn beide Ströme in gleicher Richtung gehen; sie schwächt oder vernichtet ihn bei entgegengesetzter Richtung der Ströme; sie hat gar keine Wirkung, wenn sie der Länge nach gespalten ist. Ein Stab von weichem Eisen in der Axe beider Schraubendrähte verstärkt den Ton immer, während Stäbe von anderm Metalle in dieser Lage gar keine Wirkung äufsern. Auch in einer runden Scheibe von Messing erhielt de la Rive einen Ton, wenn der Strom vom Mittelpunkte nach dem Umfange oder umgekehrt gieng. Da Quecksilber, ja der Voltaische Entladungsbogen unter Einflufs von Electromagneten Töne geben, so stellt de la Rive den allgemeinen Satz auf: Wenn durch irgend einen festen, flüssigen oder gasförmigen Leiter der electrische Strom geht, so bewirken ein Magnet oder benachbarte electrische Ströme eine gewisse Umlagerung der Molecüle; und ist der erstere Strom discontinuir-

(1) Arch. phys. nat. IX, 265.

lich, so oscilliren die Molecüle zwischen der natürlichen und der durch den Magnetismus gegebenen Gleichgewichtslage. Diese Oscillationen sind die Ursache eines Tones.

Physiologische Akustik.

Duhamel (1) hat, um auszumitteln worauf es beruht, dafs der nämliche Körper unserm Ohre gleichzeitig verschiedene Töne zusenden kann, nach und nach an verschiedenen Punkten einer schwingenden Platte, welche gleichzeitig 2 oder 3 Töne gab, einen Kautschoukfaden befestigt und diesen zu dem einen Ohre geleitet, während das andre verstopft war. Er überzeugte sich, dafs nur auf diesem einzigen Wege ein Schalleindruck zum Gehöre gelangte, und dennoch hörte man an allen Punkten der Platte gleichzeitig sämmtliche Töne. Duhamel betrachtet demnach als ausgemacht, dafs, wenn man die Schwingungsbewegung eines Punktes in mehrere andere zerlegt, das Ohr auf gleiche Weise afficirt wird, mögen die componirenden Bewegungen von mehren benachbarten, oder von einem einzigen Punkte gleichzeitig ausgehen.

Scott Russell (2) hat beobachtet, dafs, wenn eine Lokomotive sich mit einer Geschwindigkeit von 50 – 60 engl. Meilen in der Stunde bewegt, der Ton der Pfeife von einem feststehenden Beobachter entschieden höher oder tiefer vernommen wird, als von einem Beobachter auf der Maschine, je nachdem diese sich nähert oder sich entfernt. Die Erscheinung erklärt Russell ganz richtig aus der Zusammensetzung der Geschwindigkeiten der Schallwellen und der Schallquelle, und die Einwendungen Brewsters, welcher eine rein physiologische Ursache annehmen will, sind, wie Harris bemerkt, ungegründet. Die Theorie dieser Erscheinung ist von Doppler (3), die bestätigenden Beobachtungen sind von Ballot (4) schon im Jahre 1845 gegeben worden. – Russell erkennt in der Höhenverschiedenheit der directen

(1) Compt. rend. XXVII, 457; Instit. 1848, 341; Ann. ch. phys. [3] XXV, 45; Arch. phys. nat. X, 52. — (2) Instit. 1848, 288; Arch. ph. nat. IX, 138. — (3) Ueber das farbige Licht der Doppelsterne von Chr. Doppler, Prag 1842. — (4) Pogg. Ann. LXVI, 321.

Physiologische Akustik. und der reflectirten Töne eine Ursache des peinlichen Eindrucks, welchen das Ohr erhält, wenn man mit einem Train unter einer Brücke durchfährt.

Segond (1) hat Untersuchungen über den Ursprung des verschiedenartigen Klanges der menschlichen Stimme angestellt. Je kleiner die Räume der Luftröhre, des Rachens, des Mundes und der Nase, desto heller und schreiender wird nach ihm die Stimme; was die Erklärung der Nasenstimme betrifft, so macht Segond auf den Unterschied aufmerksam, der darin liege, ob der Ton durch die Nasenhöhle gehe, oder ob er nur in der geschlossenen Nasenhöhle Resonanz finde. In dem letzteren Falle tritt der Character der Nasenstimme am Entschiedensten hervor.

Segond hat ferner Untersuchungen angestellt über die menschliche Stimme beim Einathmen (2), und über den Zusammenhang der Totalbewegung des Kehlkopfs mit der Tonhöhe und Tonstärke (3).

Apparate. Eine Handorgel wurde beschrieben von Stein (4), ein Akumeter oder Mefsinstrument für die Güte des Gehörs von Marloye (5) nach Blanchet's Angabe.

Optik.

Lichtquellen. Lichtentwickelung beim Glühen und beim chemischen Processe. Draper hat Untersuchungen über die Lichtentwicklung beim Glühen (6) und bei dem Verbrennungsprocesse (7) angestellt. — Um die Temperatur des anfangenden Glühens zu messen, bediente sich Dr. eines Platindrahtes von $\frac{1}{80}$ Zoll Dicke, welcher durch eine galvanische Batterie und

(1) Compt. rend. XXV, 204; Arch. gén. de Médec. Mars 1848; Jahrbücher der gesammten Medicin LXI, 9—12. — (2) Compt. rend. XXVI, 252; Instit. 1848, 63; Jahrb. d. ges. Medic. LXI, 11. — (3) Compt. rend. XXVII, 85; Jahrb. d. ges. Medic. LXI, 12. — (4) Compt. rend. XXIV, 333. — (5) Compt. rend. XXV, 676; XXVI, 580. — (6) Phil. Mag. [3] XXX, 345. — (7) Phil. Mag. [3] XXXII, 100; Instit. 1848, 153; Frorieps Notizen VII, 18.

unter Anwendung des Rheostaten zu verschiedenen Temperaturen erhitzt wurde, welche durch die Ausdehnung des Platindrahtes gemessen wurden. Bei 525° begann der Draht in einem dunkeln Raume zu leuchten, während die anfangende Glühtemperatur nach Newton 335°, nach Davy 433°, nach Wedgewood 508°, nach Daniell 528° sein soll. Kupfer, Antimon, Steinkohlen, Blei und Eisen begannen bei derselben Temperatur zu erglühen, wie das Platin, und es scheint demnach die Temperatur des anfangenden Glühens für die verschiedensten Körper die nämliche zu sein. Doch machen viele, namentlich kalkhaltige Gesteine, eine Ausnahme. Draper fand, dafs Kalkstein, Marmor und mehr noch Flufsspath früher erglühen, als Eisen. — Eine prismatische Zerlegung des vom glühenden Platindraht ausgehenden Lichtes bewies, dafs im Allgemeinen die am wenigsten brechbaren Strahlen zuerst, und mit steigender Temperatur immer mehr der brechbareren Strahlen ausgesendet werden. Dafs auch nach der rothen Seite hin das Farbenbild sich um Etwas erweitert, erklärt Draper aus der zunehmenden Lichtintensität überhaupt. Bei 1210° sah man vorzugsweise Orange und an der Stelle des Gelb ein schwaches Grau. Erst bei 2130° war das Spectrum glänzend und wenig kürzer als das des Tageslichts. — Mit Hülfe der photometrischen Methode von Bouguer fand Draper, dafs mit steigender Temperatur die Lichtintensität anfangs langsam, dann aber immer rascher wächst. Sie ist bei 525° gleich 0, bei 1038° gleich 34, bei 1420° gleich 1234, also 36 mal gröfser als bei 1038°. — Auch die ausgestrahlte Wärme nimmt, wie Versuche mit dem Thermomultiplicator gelehrt haben, rascher zu, als die Temperatur. Nimmt man die Wärme bei 545° Grad zur Einheit, so beläuft sich dieselbe bei 800° auf 2,5, bei 1038° auf 7,8, bei 1310° auf 17,8.

Licht-entwickelung beim Glühen und beim chemischen Processe.

Die prismatische Zerlegung des Lichtes von Steinkohle, die in atmosphärischer Luft, und von Holzkohle, welche im Sauerstoffstrome brannte und dann allmälig erlosch,

Licht-entwickelung beim Glühen und beim chemischen Processe.

bewies, dafs zwischen dem Grade der chemischen Wirkung und der Brechbarkeit der Strahlen ein Zusammenhang besteht, der Art, dafs bei minder lebhafter Verbrennung nur der weniger brechbare Theil des Farbenbildes vorhanden ist und mit gesteigerter Intensität des chemischen Processes immer mehr der brechbareren Strahlen hinzutreten. Die Folgerung Draper's, dafs bei jedem Grade der Verbrennung Strahlen einer bestimmten Farbe entwickelt werden, und demnach eine Lichtflamme, in welcher die Heftigkeit der Verbrennung von Aufsen nach Innen abnimmt, aus concentrischen Hüllen von allen Regenbogenfarben bestehen müsse, so dafs sich im horizontalen Querschnitte in der That ein Regenbogenkreis beobachten lasse, ist hierdurch keineswegs begründet. Von dem hellsten Theile, in welchem die weifsglühenden Kohlentheilchen schwimmen, werden, wie aus den vorhin angegebenen Versuchen und denjenigen über das beim Glühen entwickelte Licht hervorgeht, alle Farbenstrahlen ausgesendet; wenn auch die äufserste, heifseste Hülle vorzugsweise blaues, die innerste vorzugsweise rothes Licht geben mag. — Dafs das Spectrum farbiger Flammen zwar viele Farbenstrahlen, jedoch gewisse Farben vorherrschend zeigt, ist nichts Neues (Radicke, Optik II, 201). — Draper analysirte einen horizontalen Streifen der Spiritusflamme und fand alle Farbenstrahlen vor, die rothen gaben bei horizontal gerichteter Kante des Prismas das schmalste, die violetten Strahlen, welche sich am Weitesten nach Aufsen erstrecken, das breiteste Farbenbild. Im Gelben zeigte sich eine glänzende Linie, Brewsters monochromat. Strahl. Die Kohlenoxydflamme, in atmosph. Luft blau, ändert im Sauerstoffgase ihre Farbe nicht; die rothe Flamme des Cyangases dagegen nimmt im Sauerstoff einen blendenden Glanz an, ihr Farbenbild erweitert sich namentlich nach der violetten Seite hin. — Durch Einführung von Luft ins Innere einer Oelflamme mittelst des Löthrohrs wurde das prismatische Farbenbild wesentlich verändert. Draper giebt an, dafs die blaue

Flammenspitze keine rothen und orangefarbigen Strahlen mehr gab, und das Spectrum aus 5 von einander getrennten Räumen, einem gelben, zwei grünen, einem blauen und einem violetten, bestand. — Die Ansicht Draper's, dafs bei dem chemischen Processe alle materiellen Theilchen in Schwingungen gerathen, welche bei der Verbrennung z. B. von 400 Billionen in der Secunde auf 800 Bill. sich vermehren, mag man gelten lassen. Die Regelmäfsigkeit der Differenzen aber, welche er bei den Wellenlängen, die den Frauenhofer'schen Linien entsprechen, im Verhältnifs der Zahlen 1, 2, 4, 6, 7, 9, 10 stehend fand, kann keine Bedeutung haben, da Frauenhofer aus den 2000 Linien des Sonnenspectrums nicht einmal überall die stärksten ausgewählt hat, gerade darum, weil es ihm mehr um einen ebenmäfsigen Abstand zu thun war.

Licht-entwickelung beim Glühen und beim chemischen Processe.

Volger (1) hat die Natur der Lichtflamme einer neuen Betrachtung unterworfen. Nachdem er die bekannte Zusammensetzung und Zersetzung der Fettarten bei der Verbrennung übersichtlich zusammengestellt, geht er auf die allmälige Entwickelung der Flamme beim Anzünden ein. An der Spitze des Dochtes entsteht zuerst die sogenannte »Flammenknospe«, ein kugelförmiges, blaues Flämmchen, in welchem Kohlenoxyd, Wasserstoffgas und Kohle verbrennen; dieselbe ist umgeben von einem röthlichvioletten Flammenschein, dem »Schleier«. Die gesteigerte Hitze bildet nun die eigentliche Lichtflamme, welche aus der aufbrechenden Knospe, die fortan als Hülle den untern Theil der Flamme umgiebt, hervorblüht. Ihr Inneres besteht aus einem dunkeln Gaskegel, welcher die unmittelbaren Zersetzungsproducte der Fettsäuren enthält und von einem ebenfalls dunkeln Hohlkegel, der »inneren Mütze«, umhüllt ist, welcher die bereits in Kohlenstoff und Wasserstoff geschiedenen Zersetzungsproducte enthält, und sich vom innern Kegel dadurch unterscheidet, dafs er Rufs giebt.

Natur der Lichtflamme.

(1) Pogg. Ann. LXXII, 82.

Natur der Lichtflamme. Die »äufsere Mütze« bildet den stark leuchtenden Theil der Flamme, in welchem der Wasserstoff verbrennt und der Kohlenstoff weifsglüht; die Umgebung dieses Theiles endlich leuchtet schwach und rufst gar nicht, in ihr verbrennt Kohlenstoff und Wasserstoff.

E. Becquerel (1) hat die Wirkung der verschiedenen Theile des Spectrums auf den Canton'schen und den Bologneserphosphor (Schwefelcalcium und Schwefelbarium) untersucht, und gefunden, dafs die brechbarsten Strahlen jenseits vom Violett die Phosphorescenz hervorrufen, und dafs in diesem Theile des Spectrums Stellen gröfserer und kleinerer Wirkung zu unterscheiden sind; dafs die Strahlen vom Violett nach dem Roth hin dagegen die Phosphorescenz zerstören, nachdem sie dieselbe auf kurze Zeit erhöht, oder die Aussendung aller verwendbaren Strahlen beschleunigt haben. Draper (2) theilt mit, dafs in einem Werke von Wilson (1776) bereits die obigen Resultate zu finden sind.

Matteucci (3) hat eine Notiz über die phosphorescirende Substanz der Fische und die Phosphorescenz des Meeres mitgetheilt.

Theorie des Lichtes. Bezüglich der drei Lichtstrahlen, welche den drei einfachen Schwingungen des Aethers entsprechen, theilt Cauchy (4) die folgenden Resultate mit :

1. Bei Voraussetzung ebener Wellen pflanzen sich die drei Lichtstrahlen mit Geschwindigkeiten fort, deren Quadrate die Wurzeln einer Gleichung vom dritten Grade sind. Zwei Wurzeln entsprechen den seither von den Physikern beobachteten Strahlen; sie sind gleich für die einfach brechenden, ungleich, wiewohl wenig verschieden bei den doppelbrechenden und denjenigen homogenen Mitteln, welche die Polarisationsebene drehen, imaginär bei den Metallen und undurchsichtigen Körpern.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXII, 244; Compt. rend. XXV, 632. — (2) Phil. Mag. [3] XXX, 87. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 358. — (4) Instit. 1848, 229 u. 398.

2. Aus den beiden Grundsätzen der correspondirenden Bewegungen und der Continuität der Aetherbewegung folgen die Bedingungsgleichungen, welche hinreichen, um die Art der Polarisation, sowie die Intensität der an der Oberfläche durchsichtiger oder undurchsichtiger Mittel zurückgeworfenen und gebrochenen Strahlen zu finden. Theorie des Lichtes.

3. In Beziehung auf den dritten Strahl zeigt die Rechnung, dafs er verschwindet, wenn das einfallende Licht entweder senkrecht zur Einfallebene schwingt, oder wenn es parallel oder senkrecht zur reflectirenden Fläche fortgeht; endlich, dafs er für jedes Mittel in einer merklichen Entfernung von der Trennungsfläche erlischt. Der Quotient der Einheit durch den Verschwindungscoëfficienten des dritten Strahles ändert seinen Werth beim Uebergang des Strahles vom ersten Mittel zum zweiten, ausgenommen, wenn die Oberfläche das Licht unter gewisser Incidenz vollständig polarisirt. Der Unterschied beider Werthe, mit dem Brechungsverhältnifs multiplicirt, giebt zum Product den kleinen Coefficienten, welchen die auf durchsichtige Körper bezüglichen Formeln enthalten, wie sie durch Jamin's Versuche bewährt gefunden wurden.

4. Die Existenz des dritten Strahles scheint noch durch andere Erscheinungen angezeigt zu werden, wie durch den Lichtverlust im zurückgeworfenen Strahl bei schiefen Incidenzen und die von Arago beobachtete Polarisation des zerstreuten Lichtes.

Challis (1) hat eine Theorie der Fortpflanzung der Lichtstrahlen und der Polarisation auf neue Voraussetzungen über die Constitution des Aethers, den er als compressibel annimmt, gegründet.

Mac-Cullagh (2) hat einen Versuch einer dynamischen Theorie der Reflexion und Brechung an Krystallen mitgetheilt.

(1) Phil. Mag. [3] XXX, 365; Instit. 1848, 59. — (2) Trans. of the royal Irish Acad. XXI.

Gradlinige Fortpflanzung des Lichtes. Aberration des Lichtes.

Die Erklärung der Aberration des Lichtes, welche nach der Emissionstheorie ohne Schwierigkeit ist, wird von dem Standpunkt der Wellentheorie aus bekanntlich durch den Umstand verwickelt, dafs die durch den Himmelsraum gehenden Strahlen bei ihrer Annäherung an die Erde in den mit derselben durch die Rotation und Translation bewegten Aether eintreten, und ihre Bahn unter diesen Umständen nachgewiesen werden mufs. Fresnel hatte den Knoten durchhauen durch die Annahme, die Erde bewege sich mit allem Festen und Flüssigen durch den ruhenden Aether, wie ein Netz mit weiten Maschen durch die Luft. Doch hat diese unwahrscheinliche Voraussetzung die Physiker nicht befriedigt. Zu der Discussion über diese Materie, welche hauptsächlich im Jahre 1846 meist auf mathematischem Wege geführt wurde (1), sind 1847 und 1848 noch einige Zusatzbemerkungen von Powell (2), Challis (3) und Stokes (4) gemacht worden.

Interferenz bei grossem Gangunterschied.

Fizeau und Foucault (5) haben zur Beobachtung von Interferenzerscheinungen der mannigfaltigsten Art einen Apparat construirt, welcher von den Berichterstattern der franz. Academie, Babinet, Arago und Regnault, als eine experimentelle Erfindung ersten Ranges, geeignet für das Studium der einfachsten wie der verwickelsten optischen Erscheinungen bezeichnet wird. Strahlen, welche von einer engen Oeffnung ausgehen, werden durch eine Linse parallel gemacht, und durchdringen dann ein, zwei, oder drei, ja selbst fünf starkbrechende Prismen. Die Farbenstrahlen werden somit auf eine höchst vollkommne Weise getrennt, und die gleichartigen durch eine zweite Linse in einem Punkt vereinigt. Das Farbenbild bietet die dunkeln Linien in grofser Schärfe dar; es kann auf einem

(1) Doppler, Abh. der böhm. Ges. 5. F. III, 747. Stokes, Phil. Mag. [3] XXVII, 9; XXVIII, 15. 76. 335; XXIX, 6. 62. Challis, Phil. Mag. [3] XXVII, 321; XXVIII, 90. 176. 393. Powell, Phil. Mag. [3] XXIX, 425. — (2) Phil. Mag. [3] XXX, 93. — (3) Phil. Mag. [3] XXXII, 168. — (4) Phil. Mag. [3] XXXII, 343. — (5) Instit. 1848, 189.

weifsen Schirm, einem matten Glase, oder unmittelbar mittelst einer Mikrometerloupe beobachtet werden. Die Erfinder des Apparates haben mittelst desselben Fransen mit sehr grofsem Gangunterschiede, sowohl mittelst der Spiegel, als durch Verzögerung des einen Strahls durch zweimalige Reflexion in einer Glasplatte, oder durch doppelte Brechung in Kalkspathplatten von 5^{mm}, Bergkrystallplatten von 50^{mm} Dicke, hervorgebracht; sie haben die Erscheinungen der chromatischen Polarisation beobachtet, die dabei wirkenden Gangunterschiede, sowie die Constanten der geradelinigen, kreisförmigen und elliptischen Polarisation gemessen, und mannigfaltige theoretische Folgerungen von Wichtigkeit gezogen. Die Abhandlungen sind in den *Recueil des savans étrangers* aufgenommen. Interferenz bei grossem Gangunterschied.

Baden-Powell (1) hat einen neuen Fall der Interferenz untersucht. In ein Hohlprisma mit Sassafras-, Anis- oder Kassiaöl gefüllt taucht man einen Glasstreifen, so dafs nur die durch den breiteren Theil des Prismas gehenden Strahlen denselben durchdringen. Das Farbenbild einer Lichtlinie ist dann mit schwarzen Bändern durchzogen parallel der Lichtquelle und der brechenden Kante des Prismas. Wendet man Flüssigkeiten an, welche schwächer brechen wie Glas, z. B. Terpenthinöl oder Wasser, so mufs man den Glasstreifen in den engeren Theil des Prismas hinabsenken und den breiteren Theil frei lassen. Es seien m und n die Brechungscoëfficienten des Glasstreifens und der Flüssigkeit, λ die Wellenlänge eines Strahles, m', n', λ' dieselben Gröfsen für einen zweiten Strahl, d die Dicke der Platte, so ist die Anzahl a der Streifen zwischen beiden Farbenstrahlen $a = d\left\{\frac{m-n}{\lambda} - \frac{m'-n'}{\lambda'}\right\}$. Wenn man doppelbrechende Platten anwendet, erhält man zwei Reihen von Streifen übereinander gelagert. Ein neuer Fall von Interferenz.

Mossotti (2) hat bereits 1845 eine besonders gedruckte Abhandlung über die Eigenschaften der Frauenhofer'schen Analyse des Frauenhofer'schen Gitterspectrums.

(1) Instit. 1848, 314; Phil. Mag. [3] XXXIII, 155. — (2) Pogg. Ann. LXXII, 509.

Analyse des Frauenhofer'schen Gitterspectrums.

Gitterspectra zu Pisa herausgegeben, worin er Formeln mittheilt, welche die Abhängigkeit der Wellenlänge und Intensität von der Lage eines Farbenstrahles im Spectrum ausdrücken. Das Gitterspectrum ist als das normale, das prismatische nur als ein verzerrtes Spectrum zu betrachten. Denkt man sich die Länge des Gitterspectrums in 360 Theile getheilt und bezeichnet sie mit 2π, so ergiebt sich aus den Beobachtungen die Wellenlänge λ, welche einem Bogen φ, von der Mitte des Spectrums aus gemessen, entspricht $\lambda = 553{,}5 + 184{,}5 \frac{\varphi}{\pi}$, was für die äufsersten Enden 369 und 738 giebt, wobei die Einheit der millionte Theil des Millimeters. Die Formel $n = \frac{1}{v} = i + h\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 + k\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^4$ drückt den Brechungsindex n eines Strahles durch dessen Wellenlänge λ aus, worin λ_0 die Wellenlänge eines bestimmten Strahles ist, dessen Ablenkung jedesmal gemessen werden mufs. Macht man mehr Messungen, als Unbekannte vorhanden sind, so können die Coëfficienten i, h und k nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden. — Wenn x den Winkelabstand zwischen dem Strahle λ und λ_0 bedeutet, so ist

$$\frac{\sin\frac{1}{2}(\varphi + \psi + x)}{\sin\frac{1}{2}\varphi} = i + h\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 + k\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^4$$

und wenn G die Intensität eines Punktes im Brechungsspectrum, so ist die Intensität des nämlichen Farbenstrahls im Gitterspectrum $\Gamma = n\frac{dx}{d\lambda}\cdot G$, worin n ein constanter Coëfficient ist. Für die bekannten 7 Linien sind die Werthe von $\frac{1}{n}\Gamma$

B	C	D	E	F	G	H
9054	30851	294375	315787	145931	39316	9471

Legt man eine Coordinatenaxe durch die Mitte des Gitterspectrums, also den Farbenstrahl, dessen Wellenlänge $\lambda = 553{,}5$, so giebt Mossotti folgende Gleichung, welche die beiderseits symmetrische Abnahme der Intensität in diesem Spectrum ausdrücken soll:

$$z^4 = \frac{1}{2}\chi\left\{1 - \frac{3\chi(1-\chi)}{1+4\chi^3 \cdot e^{-\frac{8}{\chi}}}\right\}$$

Analyse des Frauenhofer'schen Gitterspectrums.

worin $z = 3\pi \frac{\lambda - 553,5}{553,5}$, und $\chi = \frac{1-r}{r}$. Die aus dieser Formel für das Brechungsspectrum abgeleiteten Werthe ergeben eine genügende Uebereinstimmung.

Magnus (1) beschreibt einen Apparat, mit Hülfe dessen er Diffractionserscheinungen in der Toricelli'schen Leere hervorbringt. Lichtquelle und Diaphragmen befinden sich gleichfalls im leeren Raume, so dafs allen Einwendungen Solcher, welche eine Fortpflanzung des Lichtes durch die materiellen Theile der Körper annehmen wollen, begegnet ist.

Zurückwerfung des Lichtes.

Die Gesetze der Zurückwerfung des Lichtes haben eine Verallgemeinerung und zugleich eine Vereinfachung erfahren durch die mathematische Analyse Cauchy's und die experimentellen Arbeiten von Jamin und Senarmont. Letztere sind um so werthvoller, als sie eine Reihe der schönsten Beobachtungsmethoden enthalten, und zeigen, wie fruchtbar die Anwendung der Doppelbrechung und chromatischen Polarisation, verbunden mit einfachen mathematischen Betrachtungen, für die genaue Bestätigung optischer Gesetze und die Messung der erforderlichen Constanten gemacht werden kann.

Wir geben zunächst diejenigen Formeln Cauchy's (2), welche die Intensität des an opaken, insbesondere metallischen, Körpern reflectirten Lichtes ausdrücken, da in den folgenden experimentellen Arbeiten mehrfach hierauf Bezug genommen wird. Zur Characterisirung einer homogenen durchsichtigen Substanz genügt die Kenntnifs ihres Brechungsverhältnisses; bei den opaken Körpern wird der gebrochene Strahl in sehr geringer Tiefe ausgelöscht, und Cauchy nimmt daher für diese Körper eine zweite Con-

(1) Berl. Acad. Ber. 1847, 79; Pogg. Ann. LXXI, 408. — (2) Compt. rend. XXVI, 86; Pogg. Ann. LXXIV, 543.

Zurückwerfung des Lichtes.

stante, den Auslöschungscoëfficienten, in Anspruch. — Es seien ϑ und ε so gewählt, dafs $\vartheta \cos \varepsilon$ und $\vartheta \sin \varepsilon$ den Brechungs- und Auslöschungscoëfficienten für senkrechte Incidenz vorstellen, J^2 und J'^2 seien die Intensitäten des unter einem Winkel i reflectirten Lichtes, wenn der einfallende Strahl senkrecht oder parallel zur Einfallebene polarisirt ist, so hat man $J^2 = \text{tg}\left(\varphi - \frac{\pi}{4}\right)$; $J'^2 = \text{tg}\left(\chi - \frac{\pi}{4}\right)$ (1), worin

$$\cot \varphi = \cos (2\,\varepsilon - u) \sin\left(2 \,\text{arc tg} \frac{U}{\vartheta^2 \cos i}\right);\ \cot \chi = \cos u \sin\left(2 \,\text{arc tg} \frac{\cos i}{U}\right) \quad (2)$$

und es sind u und U durch die folgenden Gleichungen gegeben

$$\cot (2\,u - \varepsilon) = \cot \varepsilon \cos \left(2 \,\text{arc tg} \frac{\sin i}{\vartheta}\right);\ U^2 = \frac{\sin 2\,\varepsilon}{\sin 2\,u} \cdot \vartheta^2 \quad (3)$$

Die beiden Composanten, in welche jeder geradelinig polarisirte Strahl bei der Reflexion zerlegt gedacht werden kann, eine senkrecht und eine parallel zur Einfallebene, erhalten bei der Zurückwerfung einen Gangunterschied δ, welcher durch die Gleichung $\text{tg}\, \delta = \text{tg}\, 2\,\omega \sin u$ gegeben ist, während ω durch die Beziehung $\text{tg}\, \omega = \frac{U \cdot \cos i}{\sin^2 i}$ bestimmt wird. Für die Hauptincidenz (den Winkel der stärksten Polarisation) wird $\delta = \frac{\pi}{4}$, also $\omega = \frac{\pi}{4}$ und $U = \sin i \cdot \text{tg}\, i$, endlich $u = 2\,A$, worin A das Azimut bezeichnet, welches der reflectirte Strahl annimmt, wenn das Azimut des einfallenden $= \frac{\pi}{4}$ ist. Hat man i und A gemessen, und u und U berechnet, so führt man sie in die aus (3) folgenden Gleichungen $\text{tg}\,(2\,\varepsilon - u) = \text{tg}\, u \cos (\pi - 2\,i)$; $\vartheta^2 = \frac{\sin 2\,u}{\sin 2\,\varepsilon} U$ ein und berechnet ε und ϑ, sodann φ und χ und endlich die Intensitäten J^2 und J'^2.

Es ist bekannt, wie man seither in Beziehung auf die Zurückwerfung des Lichtes die durchsichtigen und die metallischen Substanzen als zwei gesonderte Gruppen betrachtete, die ersteren sollten einen geradelinig polarisirten Strahl von beliebigem Azimut stets wieder geradlinig polarisirt reflectiren, indem angenommen wurde, dafs der Phasenunterschied der

componirten Systeme, senkrecht und parallel zur Einfallebene, von 0° Incidenz bis zum Polarisationswinkel = 0 oder = 2 π, von da bis zu 90° Incidenz = π sei. Die Metalle boten dagegen statt vollständiger Polarisation nur ein Polarisationsmaximum, und verwandelten die geradlinige Schwingung, wenn diese nicht gerade senkrecht oder parallel der Einfallebene erfolge, in eine elliptische, indem der Phasenunterschied von 0° Incidenz bis zur Hauptincidenz allmälig von 0 bis $\frac{3\pi}{4}$, und von der Hauptincidenz bis zu 90° von $\frac{3\pi}{4}$ bis π wächst. — Einige durchsichtige Substanzen von hohem Brechungsvermögen, wie der Diamant, schienen Mittelglieder zwischen jenen beiden Gruppen abzugeben, indem man innerhalb gewisser Grenzen elliptische Polarisation bei denselben wahrnahm. Dale (1) hat eine Reihe nicht metallischer Substanzen von hohem Brechungscoëfficienten namhaft gemacht, welche das Licht elliptisch polarisiren, wie Indigo, künstl. Realgar, Diamant, Schwefelzink, Antimonglas, geschmolzener Schwefel, Tungstein, kohlens. Blei, Hyazinth, arsenige Säure, Granat, Idokras, Helvin, Labrador, Hornblende, Chromblei, Silberglätte, Bleiglätte, Tusche; und die Ansicht ausgesprochen, es möge die elliptische Polarisation der ganz allgemeine Fall sein, keine Substanz polarisire wahrscheinlich vollständig, der Rest des unpolarisirten Lichtes möge aber bei den Substanzen mit niedrigem Brechungsverhältnifs zu gering sein, um wahrgenommen zu werden; die mathematische Theorie der Reflexion müsse die Zurückwerfung an Metallen, an durchsichtigen Substanzen mit hohem und niederm Brechungscoëfficienten in Eine Gleichung zusammenfassen.

Zurückwerfung des Lichtes.

Jamin (2) scheint die obige Ansicht Dale's nicht gekannt zu haben, giebt aber deren Inhalt als ausgemachte Wahrheit, von ihm, wie er sagt, durch eine sehr genaue Beobachtungsmethode, welche er indessen noch nicht mit-

(1) Sill. Am. J. [2] III, 262, aus Athen. Nr. 986; Instit. 1846, 368. — (2) Compt. rend. XXVII, 147.

Zurückwerfung des Lichtes.

theilt, begründet. Er ist zu dem Resultate gelangt, dafs die seitherige Eintheilung der homogenen Mittel in durchsichtige, welche den zurückgeworfenen Strahl geradelinig polarisiren, und metallisch-undurchsichtige, welche ihm elliptische Polarisation ertheilen, nicht ferner beizubehalten sei, indem der Fall der elliptischen Polarisation der ganz allgemeine sei. Wenn man die reflectirenden Substanzen nach ihren Brechungscoëfficienten ordnet, so nimmt, indem man nach und nach zu den schwächer brechenden Mitteln übergeht, die elliptische Polarisation des reflectirten Strahles immer mehr ab, bis man zu dem Fall der geradelinigen Polarisation gelangt, für welchen die Theorie Fresnel's gilt. Der Winkel eines Polarisationsmaximums, welcher bei dem Silber kaum merklich ist, tritt also hierbei immer deutlicher hervor, der Phasenunterschied der beiden zueinander rechtwinklichen Vibrationen ändert sich von π bis 2π zwischen Grenzen, deren erste unter, die zweite oberhalb des Polarisationswinkels liegt; diese Grenzen, welche bei den metallischen Substanzen mit der streifenden und senkrechten Incidenz zusammenfallen, nähern sich einander, umfassen bei dem Glase nur einen Winkel von 4 bis 5 Graden, und treffen endlich im Polarisationswinkel zusammen. Die doppelte Eigenschaft, das Licht vollständig und geradelinig zu polarisiren, findet sich nur bei wenigen Körpern, deren Brechungsverhältnifs nahe gleich 1,4 ist, und nur für diese sind die Fresnel'schen Formeln in aller Strenge anwendbar. — Geht man zu Substanzen von noch schwächerer Brechkraft fort, so beginnt die elliptische Polarisation auf's Neue aufzutreten, mit dem Unterschiede, dafs nun die Schwingungen senkrecht zur Einfallebene eine Verzögerung gegen diejenigen in der Einfallebene erleiden, während bei den stärker brechenden Substanzen das Umgekehrte stattfindet. Die letzteren nennt Jamin *positive*, erstere *negative* Substanzen. — Auch wenn die vollständige Polarisation nicht in aller Strenge stattfindet, so kann man doch, wegen der geringen Empfindlichkeit des Auges, den

Polarisationswinkel mit der Hauptincidenz verwechseln, für welche der Phasenunterschied gleich $\frac{3\pi}{2}$ und deren Messung mit grofser Schärfe erfolgen kann. Das Brewster-sche Gesetz, wonach die Tangente des Polarisationswinkels dem Brechungsverhältnifs gleich ist, kann numerisch für die Hauptincidenz beibehalten werden. — Die beiden Reflexionsconstanten der Metalle, nämlich Hauptincidenz und Verhältnifs der Amplituden der beiden Composanten des unter dem Polarisationswinkel reflectirten Strahles, oder auch das Azimut des reflectirten Strahles, müssen nunmehr auch für die durchsichtigen Substanzen beibehalten werden, wie klein auch der Werth sein mag, welchen die letztere Constante in diesem Falle meistens annimmt. Jamin bemerkt, dafs die Formeln von Cauchy, welche aufser dem Brechungsverhältnifs noch den Ellipticitätscoëfficienten einschlossen, in ihrer Allgemeinheit von dem Autor nur für die Substanzen beibehalten worden sind, deren Typus der Diamant ist, und im Uebrigen den Beobachtungen gemäfs, welche die elliptische Reflexion nur als einen besondern Fall erscheinen liefsen, beschränkt wurden. Nunmehr treten diese Formeln wieder in das Recht allgemeiner Gültigkeit ein. Zurückwerfung des Lichtes.

Eine Andeutung seiner Beobachtungsmethode giebt Jamin (1), indem er sagt, dafs er polarisirtes Sonnenlicht an durchsichtigen Substanzen reflectiren und dann durch zwei gekreuzte Quarzprismen von gleichem Winkel gehen liefs und es mit einem Nikol analysirte. Die Verschiebung der parallelen Fransen deutete jederzeit auf einen zwischen den rechtwinkligen Composanten vorhandenen Phasenunterschied.

Die Gesetze der Metallreflexion sind von Jamin (2) einer neuen Prüfung mit Hülfe genauerer Methoden unterworfen worden. Die Zahlenresultate stimmen mit den Formeln von Neumann, dessen übrigens Jamin mit keinem Worte erwähnt, und denjenigen Cauchy's (S.170) mit einer Reflexion an Metallen.

(1) Compt. rend. XXVI, 383; Instit. 1848, 93; Pogg. Ann. LXXIV, 248. — (2) Ann. ch. phys. [3] XIX, 296; Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. II, 437.

Reflexion an Metallen. seither in diesen Untersuchungen nicht gekannten Genauigkeit.

Um die *Intensitäten* der nach den Azimuten 0° und 90° polarisirten Strahlen bei verschiedenen Einfallwinkeln zu messen, bediente sich Jamin eines ebenen Spiegels, welcher zur Hälfte aus Metall, zur andern Hälfte aus Glas bestand, so dafs beide Platten nach einer geraden Linie dicht an einander stiefsen. An dieser Grenze wurden die polarisirten Strahlen reflectirt, und dann mit einem doppelbrechenden Prisma aufgefangen. Sind β und β' die Azimute des Hauptschnittes des Prismas, für welche das ordentliche Bild des Metalls dem aufserordentlichen des Glases, und das aufserordentliche des Metalls dem ordentlichen des Glases an Intensität gleich wird, so hat man mit Zugrundelegung der bekannten Fresnel'schen Formeln : $J^2 = tg^2\,\beta . \frac{\sin^2 (i-r)}{\sin^2 (i+r)} = \cot^2 \beta' \frac{\sin^2 (i-r)}{\sin^2 (i+r)}$ für das Polarisationsazimut 0, und $I^2 = tg^2 \beta . \frac{tg^2\ (i-r)}{tg^2\ (i+r)} = \cot^2 \beta' \frac{tg^2\ (i-r)}{tg^2\ (i+r)}$ für das Azimut 90°; da das Licht an der Glasplatte in der Nähe des Polarisationswinkels so gut wie ganz ausgelöscht wird, so entsteht hier eine Lücke von einigen Graden. Da man zur Berechnung von J^2 und I^2 den Brechungscoëfficienten des Glases kennen mufs, so bestimmte Jamin diesen durch Messung des Azimutes A' eines zurückgeworfenen Strahles, welcher unter dem Azimut $\frac{\pi}{4}$ einfällt. Es ist $tg\ A' = \frac{\cos\ (i+r)}{\cos\ (i-r)}$, und hiernach $tg\ r = \frac{tg \left(\frac{\pi}{4} - A'\right)}{tg\ i}$; man kann also verschiedene Incidenzen anwenden und den Mittelwerth nehmen. — Als Lichtquelle diente eine Carcel'sche Lampe, deren Flamme im Brennpunkt einer Linse stand; ein rothes Glas machte das Licht homogen. Versuche mit Platten von Stahl und Spiegelmetall gaben eine vortreffliche Uebereinstimmung der Beobachtungen mit den oben mitgetheilten Formeln Cauchy's.

Da der *Phasenunterschied*, welcher von der Incidenz 0° bis zu 90° von 0 bis $\frac{\lambda}{2}$ wächst, beim Polarisationsmaximum $= \frac{\lambda}{4}$ ist, so geben zwei Reflexionen an dem nämlichen Metalle unter der Hauptincidenz einen Gangunterschied $\frac{\lambda}{2}$, also wieder geradelinig polarisirtes Licht; denn die Bedingung für die Wiederherstellung der geradelinigen Schwingung ist bekanntlich, dafs der Gangunterschied der zwei rechtwinkligen Composanten $= n\frac{\lambda}{2}$ ist. — Bei drei Reflexionen an parallelen Spiegeln wird man einen kleineren und einen gröfseren Einfallwinkel, als die Hauptincidenz, wählen müssen, nämlich die, welche bei Einer Reflexion $\frac{\lambda}{6}$ und $\frac{\lambda}{3}$ Phasenunterschied geben, damit man nach der letzten Reflexion $3 . \frac{\lambda}{6} = \frac{\lambda}{2}$ und $3 . \frac{\lambda}{3} = \lambda$ Phasenunterschied, also geradelinige Polarisation, habe. Ueberhaupt giebt es bei m Reflexionen $m - 1$ Incidenzen der wiederhergestellten Polarisation, und es ist klar, dafs man durch Beobachtung derselben, bei allmälig zunehmender Zahl der Reflexionen, experimentell ausmitteln kann, wie sich die Phasendifferenz mit der Incidenz ändert. Zwei parallele Metallplatten, deren Abstand mittelst einer Schraube verändert werden konnte, dienten als Reflectoren, und man beobachtete, bei welchen Incidenzen ein Nikol das Minimum der Helligkeit zeigte, welches zugleich durch eine Uebergangsfarbe zwischen dunkelblau und dunkelpurpur ausgezeichnet war; das Azimut des einfallenden Strahles war beliebig. — Cauchy giebt zur Berechnung der Phasendifferenz den Ausdruck $\operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} 2\,\omega . \sin u$, worin $\operatorname{tg} \omega = \frac{U \cos i}{\sin^2 i}$, während u und U hier die nämliche Bedeutung haben, wie in den oben mitgetheilten Formeln. Versuche an Silber, Stahl und Zink gaben eine sehr befriedigende Uebereinstimmung mit dem Resultate der Rechnung. Reflexion an Metallen.

Reflexion an Metallen.

Es lassen sich mittelst einer leichten Rechnung die folgenden Eigenschaften der elliptischen Schwingung, welche ein polarisirter Strahl annimmt, wenn er im Azimut α einfällt, nachweisen, Eigenschaften, welche sich zum Theil beziehen auf das Verhalten des elliptisch polarisirten Strahles gegen ein doppelbrechendes Prisma. 1) Wenn der Hauptschnitt des doppelbrechenden Prismas parallel steht einer Axe der Ellipse, so hat das eine Bild die gröfste, das andere Bild die kleinste Intensität. 2) Die Intensität der Schwingungen in Richtung der Axe ist dem Quadrat der Länge derselben proportional. 3) Jede elliptische Schwingung kann in zwei, nach Richtung der beiden Axen polarisirte Strahlen zerfällt werden, deren Intensitäten dem Quadrat der Axenlängen proportional und deren Phasenunterschied $= \frac{\lambda}{4}$ ist. 4) Die beiden Bilder sind gleich, wenn der Hauptschnitt den Winkel beider Axen halbirt.— Nach diesem letzten Satze hat Jamin die Lage der Axen ausgemittelt, indem, wenn die Stellung des Hauptschnittes gefunden war, welche gleichen Bildern entspricht, man das Azimut nur um 45° zu vergröfsern und zu verkleinern hatte. Die Messungen, welche für die Incidenzen von 30° bis 86° an Spiegelmetall mit rothem homogenem Lichte vorgenommen wurden, stimmten gut mit dem Resultate der Berechnung nach den Formeln $\mathrm{tg}\ 2\ \omega = \mathrm{tg}\ 2\ \alpha \cos \delta$; $\mathrm{tg}\ \alpha = \frac{J}{I}\ \mathrm{tg}\ a$, worin a das Azimut des einfallenden Strahles, ω das Azimut der Axen der Ellipse bedeutet. — Bei dieser Gelegenheit bestimmte Jamin auch das Verhältnifs $\frac{J^2}{I^2}$ der Intensitäten der in den Hauptazimuten reflectirten Strahlen. Wenn die beiden Bilder gleich sein sollen, hat man für das Azimut ω' die Bedingungsgleichung $\cos \delta\ \mathrm{tg}\ 2\ \omega' = -\cot 2\ \alpha$, und indem man für $\cot 2\ \alpha$ seinen Werth und $\frac{J}{I} = \mathrm{m}$ setzt, $2 \cot \delta\ \mathrm{tg}\, 2\, \omega' = \frac{1}{\mathrm{m} \cot \mathrm{a}} - \mathrm{m} \cot \mathrm{a}$. Bringt man den Hauptschnitt in die Reflexionsebene, so ist $\omega' = 0$, und $\frac{J}{I} = \mathrm{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \mathrm{a}\right)$. Man hat also bei verschie-

denen Incidenzen, indem der Hauptschnitt des Zerlegers in der Reflexionsebene steht, an dem betreffenden Nikol nur dasjenige Azimut des einfallenden Lichtes zu messen, bei welchem die Bilder gleich werden. Die Versuche an Spiegelmetall bei den Incidenzen 30° bis 86° gaben eine sehr gute Uebereinstimmung mit dem Resultate der Rechnung. Reflexion an Metallen.

Die Bemerkungen Jamin's über die mehrfachen Reflexionen, insbesondere über die Lage und absolute Gröfse des Azimuts des reflectirten Strahles, wenn das Azimut α des einfallenden gegeben ist, enthalten nur Bekanntes; seine Messungen an einer Kupferplatte stimmen hinlänglich gut mit dem Resultat der Rechnung. — Desgleichen sind die Bemerkungen über die Reflexion an Spiegeln, welche gegeneinander geneigt sind, nur eine Recapitulation der Neumann'schen Formeln und Brewster'schen Versuche.

Jamin (1) hat die Messung der beiden Constanten der metallischen Reflexion für Silber, Glockengut, Stahl, Zink, Spiegelmetall, Kupfer und Messing ausgeführt, indem er jedesmal zwei Platten parallel auf einem horizontalen getheilten Kreise aufstellte und auf dieselben nacheinander die verschiedenen prismatischen Farbenstrahlen fallen liefs, durch einen Nikol, welcher das Azimut der Polarisation bestimmte; das Azimut nach der Reflexion ward mittelst eines am Kreise verschiebbaren, doppeltbrechenden Prismas beobachtet. — Die Incidenzen der wiederhergestellten Polarisation nehmen bei allen Metallen vom Roth zum Violett hin ab, umgekehrt wie die Polarisationswinkel für durchsichtige Substanzen, welche mit der Brechbarkeit des Strahles zunehmen. Für Silber, Kupfer, Messing und Glockengut nehmen die Azimute vom Roth zum Violett hin ab, und zwar beim Silber um 0°,5, beim Glockengut um 7° 12′. Eine zweite Klasse von Metallen, wozu Zink und Stahl gehören, zeigt gerade das umgekehrte Verhalten. Beim Spiegelmetall nehmen die Azi- Farbe der Metalle.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXII, 311; Pogg. Ann. LXXIV, 528; Instit. 1848, 38; Compt. rend. XXV, 714; XXVI, 83.

Farbe der Metalle. mute vom Roth zum Grün ab, und dann wieder zu bis zum Violett. — Mit Hülfe der gemessenen Constanten kann die Intensität der reflectirten Strahlen nach den oben mitgetheilten Formeln Cauchy's, deren Richtigkeit durch zahlreiche Versuche bestätigt ist, leicht berechnet werden.

Die Hauptresultate dieser Formeln sind : 1) bei der streifenden Incidenz sind alle gutpolirten Metalle vollkommen weifs, 2) beleuchtet durch ein in der Einfallebene polarisirtes Licht zeigen sie eine eigenthümliche, sehr blasse Farbe, mit vorherrschendem Weifs, 3) beleuchtet durch rechtwinklich gegen die Einfallebene polarisirtes Licht zeigen sie eine lebhaftere Farbe, mit weniger Weifs, 4) bei lothrechter Incidenz bleibt die eigenthümliche Farbe unverändert, das Azimut hat begreiflicher Weise keinen Einflufs. Für diesen letzten Fall sind die Cauchy'schen Formeln, wenn J die Intensität, i die Incidenz der wiederhergestellten Polarisation bedeutet :

$$J^2 = \text{tang}\,(\varphi - 45)\,;\ \cos\varphi = \cos 2\,A\,.\,\sin 2\left(\text{arc}\,.\,\text{tg} = \frac{\cos i}{\sin^2 i}\right)$$

Ist a das anfängliche Azimut, und sind x', x'', x''' die Azimute des wieder geradlinig polarisirten Strahles nach 2, 4, 6 . . Reflexionen, so ist :

$$\text{tg}\,x' = \text{tg}^2\,A\,.\,\text{tg}\,a;\ \text{tg}\,x'' = \text{tg}^4\,A\,.\,\text{tg}\,a;\ \text{tg}\,x''' = \text{tg}^6\,A\,.\,\text{tg}\,a$$

woraus sich die Bedeutung des Winkels A ergiebt.

Jamin berechnete hiernach die Intensitäten der Hauptstrahlen nach 1 und nach 10 Reflexionen, und dann nach Newton's Farbenregel (Biot's Physik T. III, S. 445) die Farbe des Metalls. U sei nach gewöhnlicher Bezeichnung der Winkel, welchen die berechnete Farbe eines jeden Metalls mit dem Anfang des Roth bildet; $\varDelta$ und $1-\varDelta$ bezeichnen in dem reflectirten Strahl die Verhältnisse dieser Farbe und des weifsen Lichtes.

Farbe der Metalle.

Metalle der ersten Reihe.

	Nach einer Reflexion. U	Δ	1−Δ	Nach 10 Reflexionen. U	Δ	1−Δ
Kupfer . .	69° 56′ Orange, sehr roth	0,113	0,887	43° 29′ Roth	0,812	0,188
Glockengut .	83° 10′ Orange, gelb	0,065	0,935	40° 40′ Roth	0,767	0,233
Messing . .	103° 13′ Gelb	0,112	0,888	62° 50′ Orange, sehr roth	0,349	0,650
Silber . .	89° 0′ Orange, sehr gelb	0,013	0,987	84° 32′ Orange, gelb	0,124	0,876
Metalle der zweiten Reihe.						
Zink . . .	180° 67′ Blau	0,021	0,979	264° 58′ Indigblau	0,188	0,812
Stahl . . .	74° 33′ Orangeroth	0,017	0,983	−22° 50′ Violett	0,089	0,911
Spiegelmetall.						
	67° 25′ Orange, sehr roth	0,028	0,972	53° 59′ Roth, orange	0,292	0,708

Man findet diese Resultate durch den Versuch vollkommen bestätigt, wenn man nicht vergifst, dafs manche der angegebenen Farben durch die starken Beimengungen von Weifs fast ganz verdeckt werden. Das Kupfer erleidet unter allen Metallen bei Vervielfältigung der Reflexionen die merkwürdigsten Farbenveränderungen. Blafs und wenig merklich bei einer Reflexion, nimmt die Farbe nach 10 Reflexionen einen ausgezeichneten Glanz und ein reines Purpurroth an. Dasselbe ist fast homogen oder unzersetzbar durch das Prisma. Der Stahl ist das einzige unter den untersuchten Metallen, welches auch bei vervielfältigter Reflexion überwiegend weifs bleibt.

Zurückwerfung des Lichtes durch metallisch-undurchsichtige Krystalle.

Die Zurückwerfung an durchsichtigen krystallisirten Mitteln ist von Brewster und Seebeck untersucht und von Mac-Cullagh und Neumann theoretisch begründet worden. Diese Zurückwerfung hat das Characteristische, dafs sich nicht alle Umstände rings um einen Punct gleich sind. Die zur Einfallebene parallelen und rechtwinkligen Schwingungen behalten ihre Richtung bei der Reflexion nur in wenigen bestimmten Fällen bei, im Allgemeinen liefert jede

Zurückwerfung des Lichtes durch metallisch-undurchsichtige Krystalle.

dieser Schwingungen eine parallele und eine rechtwinklige Composante. Stets aber erhalten diese Composanten nur Phasenunterschiede von Vielfachen des halben Kreisumfanges, und die Polarisation bleibt sonach geradelinig. Das Azimut hängt ab von dem Verhältnifs der Amplituden der parallelen und der rechtwinkligen Composante im zurückgeworfenen Strahle. — Dieses unbekannte Element ist aber nicht allein abhängig vom Einfallwinkel, sondern auch von der Lage der Einfallebene gegen die Krystallaxe. Es ändert sich also, wenn man die reflectirende Fläche in ihrer eigenen Ebene dreht. — Hat man zwei Lagen ausgefunden, in welchen die Schwingungen der reflectirten Composanten denjenigen des einfallenden Strahles parallel bleiben, so findet man, dafs in denselben dem nämlichen Einfallwinkel verschiedenes Amplitudenverhältnifs entspricht und umgekehrt; dieses Verhältnifs geht durch Null bei gewissen Einfallwinkeln, den Winkeln der vollständigen Polarisation. Bei senkrechter Incidenz bleibt das Polarisationsazimut im Allgemeinen nicht ungeändert, wie bei den homogenen Mitteln. Dagegen verringern sich beide Amplituden in gleichem Verhältnifs und das Polarisationsazimut bleibt ungeändert für gewisse schiefe Incidenzen und nur bei gewissen besondern Richtungen der Einfallebene. — Zur vollständigen Erörterung aller möglichen Reflexionserscheinungen fehlte noch die Untersuchung der Zurückwerfung an *undurchsichtigen krystallisirten* Mitteln, welche von Senarmont (1) mittelst sinnreich construirter Apparate ausgeführt worden ist. Dieser Forscher ging von der später durch die Resultate bestätigten Voraussetzung aus, dafs bei jenen Körpern sich die Eigenthümlichkeiten der Krystallreflexion wieder finden würden, jedoch complicirt durch den Character der Metallreflexion, d. h. durch den veränderlichen Phasenunterschied zwischen beiden Composanten. — Der Apparat besteht aus einem senkrecht stehenden getheilten Kreise, an welchem sich zwei Röhren

(1) Ann. ch. phys. [3] XX, 397; Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. II, 513.

von 20^{cm} Länge bewegen und so einstellen lassen, dafs die Nulllinie der Theilung den Winkel ihrer Axen halbirt. Ein um eine verticale Axe drehbarer Träger wird so aufgestellt, dafs die über der Axe angebrachte reflectirende Fläche in den Mittelpunct des Kreises und senkrecht gegen denselben gestellt ist und bei der Drehung des Trägers sich in ihrer eignen Ebene bewegt. Ein Behälter kann so angebracht werden, dafs die Reflexion im Innern einer Flüssigkeit zu Stande kommt. Die beiden Röhren unten mit senkrecht gegen ihre Axe gestellten Spiegelplatten verschlossen, tauchen dann in die Flüssigkeit. — Das Licht einer Uhrlampe fällt in der einen Röhre auf einen Nikol, welcher das Azimut des einfallenden Strahles bestimmt, und geht dann durch eine Platte, deren beide Hälften aus gleich dicken, senkrecht gegen die Axe geschnittenen Quarzen bestehen. Nach der Reflexion fällt der Strahl auf ein doppelbrechendes Prisma, dessen Azimut, sowie das des ersten Nikols, an graduirten Kreisen abgelesen wird. — Die Veränderungen, welche das Licht erfährt, werden ausgedrückt, wenn man den polarisirten Strahl $2 \sin \frac{2\pi}{T} t$ in zwei circulare Schwingungen von entgegengesetzter Drehung zerlegt, dem einen System gegen das andere einen Gangunterschied δ ertheilt, dann beide parallel und rechtwinklig zur Einfallebene zerlegt, die Verminderung der Amplituden gleich h und k, den Phasenunterschied gleich φ annimmt, und endlich die Schwingungen des zurückgeworfenen Strahles senkrecht und parallel zum Hauptschnitte des Zerlegers, also in das ordentliche und aufserordentliche Bild zerlegt. Die beiden Bildern angehörenden Schwingungen sind alsdann, wenn man das Azimut des einfallenden Strahles mit ω, den Winkel des Hauptschnittes des Zerlegers mit der Einfallebene mit a bezeichnet:

Zurückwerfung des Lichtes durch metallisch-undurchsichtige Krystalle.

$$O = h \sin a \cos\left(\frac{\delta}{2}+\omega\right) \sin\left(\frac{d}{2}+\varphi+\frac{2\pi}{T}t\right) - k \cos a \sin\left(\frac{\delta}{2}+\omega\right) \sin\left(\frac{\delta}{2}+\frac{2\pi}{T}t\right)$$

$$E = h \cos a \cos\left(\frac{\delta}{2}+\omega\right) \sin\left(\frac{\delta}{2}+\varphi+\frac{2\pi}{T}t\right) + k \sin a \sin\left(\frac{\delta}{2}+\omega\right) \sin\left(\frac{\delta}{2}+\frac{2\pi}{T}t\right)$$

Zurückwerfung des Lichtes durch metallisch-undurchsichtige Krystalle.

und wenn man $\operatorname{tg}\alpha = \frac{h}{k} \operatorname{tg} a$; $\operatorname{tg}\alpha' = -\frac{h}{k} \cot a$ setzt und reducirt, so findet man die Intensitäten des ordentlichen und des aufserordentlichen Bildes proportional:

$$\left.\begin{aligned} O_i &= (h^2 \sin^2 a + k^2 \cos^2 a) \begin{Bmatrix} 1 - \cos\delta\,(\cos 2\alpha \cos 2\omega + \sin 2\alpha \sin 2\omega \cos\varphi) \\ + \sin\delta \cos 2\alpha \cos 2\omega\,(\operatorname{tg} 2\omega - \cos\varphi \operatorname{tg} 2\alpha) \end{Bmatrix} \\ E_i &= (h^2 \cos^2 \alpha + k^2 \sin^2 a) \begin{Bmatrix} 1 - \cos\delta\,(\cos 2\alpha' \cos 2\omega + \sin 2\alpha' \sin 2\omega \cos\varphi) \\ + \sin\delta \cos 2\alpha' \cos 2\omega\,(\operatorname{tg} 2\omega - \cos\varphi \operatorname{tg} 2\alpha') \end{Bmatrix} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Dieselben Formeln stellen die Intensitäten von O und E im Quarz von umgekehrter Drehung vor, wenn man das Zeichen von δ ändert.

Diese Formeln werden zeigen, wie man durch leicht erkennbare Zustände des Lichtfeldes, z. B. aus der Gleichfarbigkeit der beiden Segmente in einem Bilde oder in beiden zugleich, dabei complementarer Färbung beider Bilder, oder gleicher Färbung mit complementarer Intensität, oder endlich gleicher Färbung und Intensität im ordentlichen und aufserordentlichen Bilde, alle diejenigen Momente qualitativ und selbst quantitativ erfassen kann, welche bei der Zurückwerfung des Lichtes interessiren und für welche die seitherigen Hülfsmittel nicht immer genügten. Diese Momente sind Gangunterschiede beider Composanten von bestimmter Gröfse, z. B. $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Wellenlänge, Einfallwinkel, für welche beide Amplituden gleichmäfsig verringert werden, Vorhandensein eines Winkels vollständiger Polarisation, endlich Gröfse des Phasenunterschiedes und des Verhältnisses $\frac{k}{h}$ für irgendwelche Incidenz. Uebrigens ist bei allem diesem festzuhalten, dafs k und h unter der Voraussetzung eingeführt wurden, dafs die zur Einfallebene parallelen und rechtwinkligen Schwingungen auch in diesen Richtungen verbleiben, was dann eintritt, wenn die Einfallebene mit einem der Hauptschnitte der Fresnel'schen Elasticitätsfläche coincidirt. Die beiden Quarzsegmente werden dann die nämliche Farbe zeigen, wenn die obigen Intensitätsausdrücke unabhängig vom Zeichen von δ sind. Die Bedingungen dafür sind:

$$\operatorname{tg} 2\omega - \cos\varphi \operatorname{tg} 2\alpha = 0; \quad \operatorname{tg} 2\omega - \cos\varphi \,.\, \operatorname{tg} 2\alpha' = 0 \qquad (2)$$

Wenn das nämliche Azimut ω beide Bilder gleichförmig geben soll, mufs $\cos\varphi\,(\mathrm{tg}\,2\alpha - \mathrm{tg}\,2\alpha') = 0$ seyn, und diese Bedingung ist für $\varphi = \frac{\pi}{2}$ erfüllt, wo dann $\omega = 0$ oder $= 90°$ wird. Zurückwerfung des Lichtes durch metallisch-undurchsichtige Krystalle.

Macht man unter diesen Bedingungen für den Zerleger $\mathrm{tg}\,a = 0$ oder $= \infty$, so sind die Intensitäten $h^2\,(1 - \cos\delta)$ und $k^2\,(1 + \cos\delta)$, also bis auf die Intensität die Farben complementar. Macht man dagegen $\mathrm{tg}\,a = 1$, so wird $\cos 2\alpha = \cos 2\alpha'$ und es werden beide Bilder von gleicher Intensität und Farbe. — Soll bei $\cos\varphi = 0$ das Azimut ω noch irgend einen beliebigen Werth behalten, so müfste $\alpha = \alpha' = 45$ oder $135°$ sein, was unmöglich ist. Man kann in diesem Falle nur einer der Gleichungen (2) genügen oder es kann bei einem beliebigen Azimut des einfallenden Strahles im Allgemeinen nur eines der beiden Bilder von gleichförmiger Farbe werden. Nimmt man z. B. $\alpha = 45$ oder $135°$, so ist $\mathrm{tg}\,a = \pm\frac{k}{h}$ und die Intensitäten $O_1 = \frac{2\,h^2 k^2}{h^2 + k^2}$ und $E_1 = \frac{h^4 + k^4}{h^2 + k^2}\,(1 - \cos\delta\,\cos\alpha')$, das ordentliche Bild wird farblos, das andre bleibt farbig; das Umgekehrte findet statt, wenn $\cot a = \pm\frac{k}{h}$ wird. — Die Bedingung $\cos\varphi\,(\mathrm{tg}\,2\alpha - \mathrm{tg}\,2\alpha') = 0$ ist auch erfüllt, wenn $\mathrm{tg}\,2\alpha = \mathrm{tg}\,2\alpha'$, d. h. wenn $\alpha = \frac{\pi}{2} + \alpha'$ oder $\alpha = \pi + \alpha'$, was zu den Gleichungen $\mathrm{tg}\,\alpha\,.\,\mathrm{tg}\,\alpha' + 1 = 0$ und $\mathrm{tg}\,\alpha - \mathrm{tg}\,\alpha' = 0$ führt; da nun im Allgemeinen $\mathrm{tg}\,\alpha\,\mathrm{tg}\,\alpha' + \frac{h^2}{k^2} = 0$ und $\mathrm{tg}\,\alpha - \mathrm{tg}\,\alpha' = \frac{h}{k}\cdot\frac{2}{\sin 2a}$, so sind jene Bedingungen nur erfüllt, wenn $h = k$, und in diesem Falle sind die beiden Bilder immer complementar, — oder wenn $h = 0$, was das Vorhandensein eines Winkels vollständiger Polarisation voraussetzt und wobei die Intensitäten $\sin^2 a\,(1 - \cos\delta)$ und $\cos^2 a\,(1 - \cos\delta)$, also die Bilder von identischer Farbe und complementarer Intensität werden. — Ist der Zerleger so gestellt, dafs das ordentliche Bild

Zurückwerfung des Lichtes durch metallisch-undurchsichtige Krystalle.

eine gleichförmige Farbe hat, so ist $\operatorname{tg} 2\alpha \cos\varphi = \operatorname{tg} 2\omega$ und die beiden Werthe α und $\frac{\pi}{2} + \alpha$, welche dieser Gleichung genügen, geben zwei Stellungen des Zerlegers $\frac{h}{k} \operatorname{tg} a = \operatorname{tg}\alpha$; $\frac{h}{k} \operatorname{tg} a' = \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} + \alpha\right)$ und hieraus $\frac{h^2}{k^2} = -\cot a \cot a'$; $\cos\varphi = \operatorname{tg} 2\omega \cdot \frac{\sin(a + a')}{\sqrt{-\sin 2a \cdot \sin 2a'}}$. Giebt man also dem einfallenden Strahl irgend ein festes Azimut und mifst die beiden conjugirten Azimute a und a' des Zerlegers, welche z. B. das ordentliche Bild von gleichförmiger Farbe machen, so kann man bei irgend einer Incidenz den Phasenunterschid φ und das Verhältnifs der Amplitudenverringerung berechnen. Die Formeln (1), welche sich schon so fruchtbar in der Auslegung der Erscheinungen des oben beschriebenen Apparates erwiesen haben, geben auch noch den Weg an, wie man erkennen kann, ob in $\cos\varphi$ ein Zeichenwechsel stattgefunden, φ also durch 90 oder 270° gegangen ist, was entweder in allmäligem Fortschritt geschehen kann, wie bei den Metallen und starkbrechenden oder metallisch undurchsichtigen Krystallen, oder plötzlich (S. 172), wie bei den homogenen Mitteln. Die erste der Formeln (1) in Beziehung auf a differenzirt, dann ω mittelst der Gleichung $\operatorname{tg} 2\omega = \cos\varphi \operatorname{tg} 2\alpha$ eliminirt und $a = \alpha = 0°$ oder $= 90°$ gesetzt, was so viel sagen will, als dafs man das ordentliche Bild auf die Gleichförmigkeit zurückführt und den Hauptschnitt des Zerlegers parallel oder senkrecht zur Einfallebene stellt, giebt $\frac{dO}{da} = -2hk \sin\delta \cdot \cos\varphi$. Je nachdem h und k von gleichem oder entgegengesetztem Zeichen sind, oder, wenn man diese Gröfsen nur als absolute Werthe betrachten will, je nach dem Zeichen von $\cos\varphi$ mufs der Zerleger von der gedachten Stellung aus etwas vorwärts oder rückwärts gedreht werden, wenn man den nämlichen Farbenwechsel herbeiführen will. — Dieses Mittel ist z. B. ganz vorzüglich geeignet, um durch den blofsen Anblick zu bestätigen, dafs der Phasenunterschied zwischen

den componirenden rechtwinkligen Schwingungen bei der Zurückwerfung an durchsichtigen homogenen Mitteln von der senkrechten Incidenz bis zum Winkel der vollständigen Polarisation 180° und von diesem Winkel bis zur streifenden Incidenz 360° ist, während $\frac{h}{k}$ an den drei Grenzpuncten die Werthe 1, 0, 1 annimmt, wie diefs die Fresnel'schen Formeln fordern. Der Winkel der vollständigen Polarisation kann mittelst des Apparates, wie oben bemerkt, aus der Bedingung gefunden werden, dafs O und E für alle Azimute des Zerlegers gleichzeitig von gleichförmiger Farbe seien. Senarmont fand den Polarisationswinkel für Wasser = 53° 5', für Flufsspath = 55° 1', für entfärbtes Buckeckernöl = 55° 43'. — Bei den Metallen ist der Phasenunterschied der beiden rechtwinkligen Componenten bei senkrechter Incidenz 180°, er geht beim Polarisationsmaximum durch 270° und wächst bei der streifenden Incidenz auf 360°. Die entsprechenden Werthe von $\frac{h}{k}$ sind 1, Minimum, 1. Senarmont fand den Winkel des Polarisationsmaximums für verschiedene Exemplare von Bleiglanz 75° 13' bis 75° 22', für Stahl 75° 27', für Münzlegirung 73° 33'. — Die durchsichtigen starkbrechenden Körper bilden gewissermafsen (S. 171 u. 172) den Uebergang zwischen den homogenen durchsichtigen und den metallischen Mitteln, die Amplitude der in der Einfallebene liegenden Schwingung geht durch einen sehr kleinen Minimumwerth und in der Nähe desselben geht der Phasenunterschied sehr rasch, wenn auch immer stetig von 180 durch 270 auf 360°. Wenn das Azimut des einfallenden Strahles und das des Zerlegers Null sind, so giebt z. B. Blende oder Arsensulfid das ordentliche Bild schwach aber deutlich grün, das aufserordentliche lebhaft rosenroth; bei geringer Drehung des Zerlegers geht das erstere plötzlich in einen bleichen, fast farblosen Ton über, dem unmittelbar Rosenroth folgt.

Zurückwerfung des Lichtes durch metallisch-undurchsichtige Krystalle.

Was die durchsichtigen doppelbrechenden Körper betrifft, welche bereits sehr vollständig behandelt sind, so

Zurückwerfung des Lichtes durch metallisch-undurchsichtige Krystalle.

begnügte sich Senarmont, zwei Fälle zu betrachten, welche von Seebeck vernachlässigt zu sein schienen; er bestimmte die schiefen Incidenzen, bei welchen die beiden Componsanten in gleichem Verhältnifs verringert werden, so dafs das Azimut des einfallenden Lichtes ungeändert bleibt, ferner die Aenderung des Azimutes bei senkrechter Incidenz. Beide Erscheinungen finden sich auch an den metallisch undurchsichtigen Krystallen; die zweite sogar befreit von aller Complication, welche aus der elliptischen Polarisation entspringt. — Gleiche Amplituden der componirenden Schwingungen im reflectirten Strahle erhält man für keine Incidenz, wenn die Einfallebene parallel dem Hauptschnitte; sie wurde daher rechtwinklig dagegen gestellt, ω und a zu 45° angenommen und der Krystall nacheinander in Luft, Wasser und entfärbtes Bucheckernöl (n = 1,470) getaucht. Die Werthe der Amplituden sind nach den Formeln von Neumann (1) berechnet.

Neigung d. refl. Fläche gegen die Axe.	Beobachtete Incidenzen.	Berechnete Werthe		
		I	J	
45° 23′	16° 00′	— 0,252	+ 0,246	in Luft.
0 7	23° 47′	— 0,2188	+ 0,2190	
45° 23′	26 15	— 0,1718	+ 0,1704	in Wasser.
0 7′	33 0	— 0,071	+ 0,1072	
	75 59	— 0,551	— 0,543	
45° 23′	36 16	— 0,0653	+ 0,0656	in Oel.
0 7	> 45 0	— 0,0087	+ 0,011	
	51 7	— 0,0109	— 0.011	

Zur Untersuchung der zweiten Erscheinung liefs Senarmont aufserhalb der Einfallebene polarisirtes Licht unter einem andern als dem Polarisationswinkel auf ein dünnes Glas mit parallelen Flächen fallen. Der reflectirte Theil traf hierauf senkrecht einen horizontalen Spiegel, kehrte in sich zurück, um abermals auf die Glasplatte zu fallen, welche er durchdrang, um endlich zum Zerleger, einem doppelbrechenden Prisma zu gelangen, eine Vorrichtung,

(1) In den Schriften der Berliner Academie für 1835; Journ. de Math. de Mr. Liouville.

sehr ähnlich dem Nörrenberg'schen Polarisationsapparat. n und m seien die Verringerungen der Amplituden für die zur Einfallebene der Glasplatte parallelen und rechtwinkligen Schwingungen, insoweit sie durch Reflexion an der Glasplatte und viermalige Brechung an dieser und der Oberfläche der Flüssigkeit hervorgerufen werden, h und k seien die Coëfficienten der Schwächung, welche die zum Hauptschnitte des Krystalls parallelen und rechtwinkligen Schwingungen erleiden, so gelangen, wenn der Hauptschnitt mit der Einfallsebene der Glasplatte zusammenfällt, die Schwingungen zum Zerleger mit den Amplituden $n h \cos \omega$ und $m k \sin \omega$, und wenn der Hauptschnitt rechtwinklig zur Einfallsebene steht, sind die Amplituden $n k \cos \omega$ und $m h \sin \omega$. Nennt man a und a' die Azimute des ausfahrenden Strahles, so ist $\operatorname{tg} a = \frac{m h}{n h} \operatorname{tg} \omega$, $\operatorname{tg} a' = \frac{m h}{n k} \operatorname{tg} \omega$ und $\frac{h^2}{k^2} = \frac{\operatorname{tg} a'}{\operatorname{tg} a}$. Es erleidet nach der Fresnel'schen Theorie bei senkrechter Incidenz eine Schwingung durch Reflexion die Schwächung $\frac{l-1}{l+1}$, wo l das Verhältnifs der Fortpflanzungsgeschwindigkeit in beiden Mitteln ist. Diefs ist beim Kalkspath für die zum Hauptschnitte senkrechte Schwingung $\frac{m-1}{m+1}$, für die parallele $\frac{\mu-1}{\mu+1}$, worin $\mu = \frac{m m'}{\sqrt{m^2 \cos^2 \lambda + m'^2 \sin^2 \lambda}}$, so dafs $\frac{h}{k} = \frac{\mu-1}{\mu+1} \cdot \frac{m+1}{m-1}$. Für $a = 45°$ ergab die Beobachtung:

Zurückwerfung des Lichtes durch metallisch-undurchsichtige Krystalle.

Neigung der refl. Fläche gegen die Axe.	Werthe von a'	Werthe von $\frac{h}{k}$ beobachtet.	Werthe von $\frac{h}{k}$ berechnet.	
0° 7'	31° 42'	0,7859	0,7894	in Luft.
45° 23'	38 32	0,8924	0,8902	
0 7	13 42	0,4937	0,4902	in Wasser.
45 23	28 18	0,7329	0,7355	
0 7	0° 26	0,08697	0,0752	in Oel.
45 23	0 3	0,02954	0,05184	

Nur die letzten Beobachtungen entfernen sich merklich vom theoretischen Resultate, weil die gemessenen Winkel klein sind und die Beobachtungsfehler darum einen allzu grofsen Einflufs üben.

Zurückwerfung des Lichtes durch metallisch-undurchsichtige Krystalle.

Unter den mit metallischer Undurchsichtigkeit begabten Krystallen fand Senarmont das Schwefelantimon für seine Untersuchung geeignet. Dasselbe krystallisirt in geraden rhombischen Prismen, die Spaltungsebene halbirt den Winkel der optischen Axen und enthält die dazu senkrechte Axe. — Stellt man die Spaltungsfläche so auf, dafs man sie in ihrer Ebene drehen kann, so nehmen bei einer Incidenz von 78° 30′ beide Bilder gleichzeitig eine gleichförmige Färbung an, wenn die Einfallebene zur Axe des Krystalls parallel ist, und bei 76° 40′, wenn sie zu ihr senkrecht steht, was jedesmal dem Phasenunterschiede $\varphi = \frac{\pi}{2}$ entspricht. — Wenn man in einer der beiden Lagen und bei irgend einer Incidenz das eine der beiden Bilder gleichförmig gemacht hat, so sieht man die Farbentöne seiner Hälften auseinandergehen, sowie man den Spiegel dreht; der Gegensatz erreicht sein Maximum, wenn die Einfallebene die entgegengesetzte Lage zur Krystallaxe angenommen hat. — Wenn man immer das ordentliche Bild zur Gleichförmigkeit zurückführt, erscheinen die beiden Segmente von E in Farben, deren Contrast anfangs mit abnehmender Incidenz zunimmt, zuletzt aber wieder schwächer wird. Bei 18° 30′ werden beide Bilder gleichförmig und complementar, wenn die Einfallsebene parallel der Axe. Dann ist also $\frac{h^2}{k^2} = 1$. Nimmt die Incidenz noch mehr ab, so hören die Bilder auf gleichzeitig gleichförmig zu seyn, wie auch die Krystallaxe liege. Man gewinnt somit auf die anschaulichste Weise alle Kennzeichen der Krystallreflexion, und Senarmont hat nicht unterlassen, noch zahlreiche numerische Bestimmungen hinzuzufügen (1). — Die senkrechte Reflexion am Schwefelantimon zeigt durchaus die nämlichen Eigenthümlichkeiten wie am Kalkspath, doch scheint die Doppelbrechung weniger kräftig zu sein und es tritt dagegen eine schwache aber deutliche Farbenzerstreuung auf. — Die beiden bis

(1) Ann. ch. phys. [3] XX, 436; Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. II, 552.

jetzt genannten Lagen der Einfallebene fielen mit zwei Hauptschnitten der Fresnel'schen Elasticitätsfläche zusammen. Wenn man die Krystallaxe schief gegen die Einfallebene neigt, so erlöscht, wenn man den Doppelquarz wegläfst und die Hauptschnitte des Nikols und des Zerlegers parallel oder rechtwinklig zur Einfallebene stellt, keins der beiden Bilder, was auf eine Ablenkung der Polarisationsebene schliefsen läfst. Um zu erkennen, ob das Licht elliptisch polarisirt sei, zerlegt man den reflectirten Strahl mit einer gegen die Axe senkrechten Kalkspathplatte und einem Turmalin; man beobachtet eine, wenn auch schwache, Verschiebung des schwarzen Kreuzes und der Ringe, jedoch nur dann, wenn die einfallende Schwingung parallel der Einfallebene und die Incidenz nicht kleiner als 75 bis 80° ist. — Man findet also bei den krystallisirten undurchsichtigen Körpern die Eigenschaften der Krystall- und Metallreflexion gepaart; die Doppelbrechung in den opaken Körpern ist in dem Vorstehenden hinlänglich bewiesen und hiermit eine Lücke in der experimentellen Grundlage der Wellentheorie glücklich ausgefüllt.

Zurückwerfung des Lichtes durch metallisch-undurchsichtige Krystalle.

Depolarisation des Lichtes.

Dove (1) bemerkt, dafs, wenn man Licht senkrecht auf eine rauhe Fläche, z. B. eine weifse Wand fallen läfst, dieses gleichmäfsig zerstreut und reflectirt werde, während an einer spiegelnden Fläche das aufserhalb der Einfallebene zurückgeworfene, also zerstreute Licht in den Ebenen polarisirt sei, in welchen es wahrgenommen werde. Betrachtet man ein gefirnifstes Oelgemälde mit einem Nikol, so verschwindet der Glanz. Um zu der Ansicht, dafs natürliches Licht nicht aus zwei senkrecht zu einander polarisirten Componenten, sondern aus Schwingungen in allen möglichen Richtungen senkrecht zum Strahle bestehe, einen Beitrag zu liefern, schliff Dove in eine dicke Glasplatte eine konische Oeffnung ein, und liefs die Sonnenstrahlen durch eine ringförmige Oeffnung senkrecht auf die gröfsere

(1) Berl. Acad. Ber. 1847, 75; Pogg. Ann. LXXI, 115; Phil. Mag. [3] XXX, 469.

Depolarisation des Lichtes.

Grundfläche des abgestumpften Kegels fallen, die an der geschliffenen Seitenfläche, da der Winkel an der Spitze des Kegels 70° 50′ betrug, in allen möglichen Azimuten polarisirt, nach der Zurückwerfung sich in einem Punkte schnitten. Dieses Licht verhielt sich gegen ein Glimmerblatt und einen Analysator wie natürliches.

Newton'sche Farbenringe.

Brücke (1) hat die Farbenfolge in den Newton'schen Ringen genauer studirt, indem er die Farben der Gypsplättchen im Polarisationsapparat bei ganz allmählig anwachsender Dicke einer genauen Betrachtung unterwarf. In der ausführlichen Beschreibung der Farben der sechs ersten Ordnungen finden sich einige Berichtigungen der Newton'schen Scala.

Electrische Farbenringe.

Die von Nobili entdeckten Farbenringe, welche durch metallische Niederschläge auf einer Metallplatte entstehen, wenn dieser, als der einen Electrode, ein Metalldraht als zweite Electrode in einigem Abstand senkrecht gegenübergestellt wird, werden nach Becquerel gut dargestellt, wenn man eine Neusilberplatte mit einer dünnen Schicht einer Auflösung von Bleioxyd in Kalihydrat übergiefst und das freie Ende eines nach Wollaston in einem Glasrohr äufserst fein ausgezogenen Platindrahtes gegenüberstellt, indem man ihn mit dem negativen, die Platte mit dem positiven Pole einer Säule von 8 — 10 Elementen verbindet. — Beetz (2) fand übrigens galvanisch vergoldete Silberplatten und Platinplatten zur Erzielung regelmäfsiger Ringsysteme geeigneter. Da die Dicke des metallischen Niederschlags von dem Mittelpunkt nach dem Rande hin abnimmt, so bieten die Ringe die umgekehrte Anordnung der Newton'schen dar, mit welchen sie übrigens einerlei Erklärungsgrund haben.

E. Becquerel hat, um eine genauere Theorie der Erscheinung zu geben, die Abnahme der Dicke der Metallschicht vom Mittelpunkte nach dem Rande hin durch die

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 582. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 71; Phil. Mag. [3] XXXIII, 7.

Electrische Farbenringe.

Gleichung $y = \frac{A}{\sqrt{m^2+x^2}}$ ausgedrückt, worin A eine Constante, m der Abstand der Polspitze von der Platte, x die Entfernung des betrachteten Punktes vom Mittelpunkt des Ringsystems, y die Dicke der Metallschicht bedeutet, und das Ohm'sche Gesetz zu Grunde gelegt ist. — Kann man m gegen x vernachlässigen, so vereinfacht sich die obige Gleichung, indem $y = \frac{A}{x}$, und hiermit sollen nach Becquerel zwei Beobachtungsreihen gut gestimmt haben. Du Bois-Reymond (1) findet diese Uebereinstimmung unerklärlich, da jene Gleichung auf einer mangelhaften Theorie beruhe. Die Ströme breiten sich von jedem Punkte der angewendeten Polspitze kegelförmig nach der Platte hin aus; bringt man diesen Umstand mit Hülfe der höheren Rechnung in Anschlag, immer mit Zugrundelegung des Ohm'schen Gesetzes, so kommt die Gleichung $y = \frac{A}{(x^2+m^2)(\sqrt{x^2+m^2}-\varrho)}$, worin ϱ der Halbmesser des Poldrahtes ist. Kann man ϱ und m gegen x vernachlässigen, so hat man endlich $y = \frac{A}{x^3}$; so daſs also die Dicken der niedergeschlagenen Schichte sich umgekehrt, wie die Würfel, nicht wie die ersten Potenzen des Abstandes von der Mitte verhalten. Beetz hat es unternommen, die Richtigkeit dieser Gleichung experimentell zu bestätigen, indem er die Halbmesser der dunkeln und hellen Ringe (im zweiten Ringsystem), bei monochromatischer Beleuchtung durch die den Linien B, D, E und F entsprechenden Stellen des Spectrums, maſs. Die Uebereinstimmung war höchst befriedigend, während die Becquerel'sche Gleichung bedeutende Differenzen giebt. — Da nach Messungen von Beetz der Brechungsindex des Bleisuperoxyds = 1,964, also kleiner ist, als der des Goldes, so müssen die geraden Producte der dritten Potenzen der Halbmesser für die dunkeln Ringe und die Pro-

(1) Pogg. Ann. LXXI, 71; Phil. Mag. [3] XXXIII, 7.

Electrische Farbenringe. ducte mit den ungeraden Zahlen für die hellen Ringe constante Werthe geben. Auch dies bestätigte sich genügend, mit Ausnahme der beiden äufsersten Ringe, welche durch die Begrenzung der Platte, durch die in der Mitte stärker auftretende Ladung im Verhältnifs zu klein ausfallen mufsten, sowie dieser Fehler auch durch Vernachlässigung der Gröfse m noch vermehrt werden mufste.

Erscheinungen an dünnen Platten im polaris. Lichte. Auf eine Arbeit von Brewster (1) über die Erscheinungen, welche dünne Platten im polarisirten Lichte zeigen, und welche das *Phil. Mag.* für 1848 mittheilt, glauben wir hier nicht näher eingehen zu sollen, da diese Arbeit, zuerst in den *Philos. Trans.* für 1841 publicirt, bereits vor langer Zeit in andern wissenschaftlichen Journalen (2) mitgetheilt worden ist. Nur das Hauptresultat setzen wir hierher: Wenn zwei polarisirte Lichtbündel, reflectirt von den Flächen einer dünnen Platte, die auf einer reflectirenden Ebene von anderm Brechvermögen liegt, mit einander interferiren, so geht keine halbe Undulation verloren, oder es werden Ringe mit *weifsem* Mittelpunkte gebildet, wenn die gegenseitige Neigung der Polarisationsebene gröfser ist als 90°. Ist diese Neigung kleiner als 90°, so geht eine halbe Undulation verloren, und es entstehen Ringe mit schwarzem Mittelpunkte; ist endlich die Neigung genau 90°, so interferiren die Lichtbündel nicht, uud es werden keine Ringe gebildet.

Theorie d. schwarzen Flecks in der Mitte der Newton'schen Ringe. G. Stokes (2) hat sich mit der Theorie des schwarzen Flecks in der Mitte der Newton'schen Ringe beschäftigt. Seine Intensitätsformeln für das reflectirte Licht geben aufser den bereits bekannten Resultaten noch, dafs der Fleck, wenn der Einfallwinkel zwischen dem der totalen Reflexion und einem andern durch einen einfachen Ausdruck gegebenen Werthe liegt, gröfser ausfällt in senkrecht zur Einfallebene polarisirtem Lichte, als im Lichte, welches in

(1) Phil. Mag. [3] XXXII, 181. — (2) Pogg. Ann. LVIII, 458. 549. — (3) Instit. 1848, 290.

dieser Ebene polarisirt ist. Die Beobachtung bestätigt dieses Resultat.

Brewster hat im Jahre 1829 die Entdeckung gemacht, dafs das Farbenspiel der Perlmutter durch Abdruck der Oberfläche auf Blei, Zinn, leichtflüssiges Metallgemisch etc. übertragen werden kann. Da die Erscheinung an diesen Körpern, ihrer Oxydirbarkeit wegen, vergänglich ist, so empfiehlt Brockelsby (1), dieselbe durch Galvanismus auf Silber zu übertragen, indem man das leichtflüssige Metallgemisch nach dem Erkalten in Cyansilberlösung als negativen Pol einer kleinen Batterie anwendet. Dove (2) theilt mit Bezug hierauf mit, dafs er bereits 1839 galvanoplastische Abdrücke von irisirenden Knöpfen in Kupfer verfertigt habe.

Irisirendes Silber.

Irisirendes Kupfer.

Hausmann (3) hat eine Zusammenstellung aller Fälle, in welchen Mineralien irisirende Oberflächen zeigen, gegeben, und diese Erscheinung auf ihre verschiedenen Ursachen zurückgeführt. Die Farbenerscheinung beruht immer, wie bei dem angelaufenen Stahle, auf einer oberflächigen Schicht, welche mit der übrigen Mineralmasse heterogen ist und vom Lichte durchdrungen wird. Die Entstehung einer solchen heterogenen Schicht aber beruht entweder auf einem Ueberzug aus einem andern Mineral, wie er namentlich durch Eisenoxydhydrat (z. B. auf Eisenglanz) oder Manganoxydhydrat gebildet wird, oder auf einer chemischen Veränderung der Mineraloberflächen, nämlich einer Oxydation, meist von Wasseraufnahme begleitet und entweder ohne oder mit Ausscheidung eines andern Elementes.

Irisirende Oberflächen von Mineralien.

Unter den Mineralien der ersten Art zeichnet sich der Arsenik durch raschen Uebergang der frischen Flächen ins Irisiren aus, im luftleeren Raum oder trockner Luft erhält sich derselbe jedoch jahrelang unverändert. Es gehören dahin ferner Wismuth, Speiskobalt, Hartkobalterz, Arsenikkies,

(1) Sill. Am. J. [2] I, 112; Pogg. Ann. LXX, 204. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 246. — (3) Instit. 1848, 150; Sill. Am. J. [2] VI, 254.

Irisirende Oberflächen von Mineralien. Kobaltglanz, Nickelglanz, Bleiglanz, Magneteisen. — Zu den Mineralien, bei welchen das Irisiren durch Oxydation, verbunden mit Ausscheidung eines Elementes, entsteht, gehören Schwefelmetalle, welche sich in Oxyde und Hydrate verwandeln, wie Wasserkies, Schwefelkies, Magnetkies, Kupferglanz, Kupferkies, Buntkupfererz. Bei dem letzteren Mineral bedingt die Feuchtigkeit der Luft die Zersetzung der Oberfläche. Ueber Schwefelsäure unter einer Glocke erhalten sich die Flächen jahrelang frisch ohne eine Spur von Irisfarben; sie färben sich dagegen in 2 Stunden, wenn Wasser unter die Glocke gesetzt wird. — Weiter sind Antimonglanz, Zinkenit, Federerz, Kupferantimonglanz, Rothgiltigerz, Fahlerz hierhin zu rechnen. — Oxydation mit Ausscheidung von Wasser ist die Ursache des Irisirens bei dem Graubraunstein, Oxydation unter Ausscheidung von Kohlensäure bei dem Sphärosiderit, Eisenspath, Braunspath, Bitterkalk und Magnesit. — Irisiren durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff beobachtet man am Silberglanz. — In allen Fällen, in welchen das Irisiren auf einer Oxydation beruht, befördert man dasselbe durch Erhöhung der Temparatur. Die Veränderungen der Oberfläche sind in der Hitze nicht immer die nämlichen, wie bei gewöhnlicher Temperatur; bei manchen Mineralien erzeugt die Hitze eine Verglasung der oberflächigen Schicht, wie bei dem Lepidomelan, Ilvaït, Arfvedsonit und Gadolinit. — Andere Mineralien endlich tragen an der Oberfläche nur irisirende Schuppen, wie der Ilvaït, Thallit, die braunen Varietäten von Glimmer und andere Silicate.

Farbenschiller der Krystalle. Haidinger (1) hat einen weiteren Beitrag zum Studium der Farben der krystallisirten Körper geliefert durch Untersuchung des metallglänzenden Schillers, welcher manchen Krystallen (2) ein so prachtvolles Ansehen giebt und beweist, dafs nicht nur die Farben des durchgehenden, sondern auch die des reflectirten Lichtes von der Lage der Flächen gegen die Axen des Krystalls abhängig sind. Be-

(1) Pogg. Ann. LXXI, 321. — (2) Pogg. Ann. LXX, 574.

zeichnen wir das ordentliche Bild der dichroskopischen Loupe mit O, das aufserordentliche mit E, so haben die Beobachtungen Folgendes ergeben. 1) Kaliumplatincyanür. Im durchfallenden Licht senkrecht gegen die Axe blafs schwefelgelb, längs der Axe himmelblau. Im reflectirten Licht, die Einfallebene senkrecht zur Axe : O mit Glasglanz, E glanzlos; die Einfallebene parallel der Axe : O farblos glänzend, E mit blauem Lichtschein; von der Endfläche zurückgeworfen : O und E gleich blau. 2) Bariumplatincyanür. Im durchfallenden Lichte: O rein gelb, E gelb mit Beimischung von Roth und Grün. Im reflectirten Lichte, die Einfallebene senkrecht zur Axe : O weifs, E farb- und glanzlos; die Einfallebene parallel der Axe : O weifs, E lasurblau. — Wenn man den Krystall so gegen das Licht hält, dafs er durch eine Endfläche erleuchtet wird, so erscheint die Kante zwischen dieser und einer Seitenfläche mit einem reichen zeisiggrünen Lichtschein, welcher in der dichroskopischen Loupe ganz in das Bild O eingeht, während E die rein gelbe Durchgangsfarbe zeigt. Diese Beispiele mögen genügen, um die Beobachtungsart Haidinger's zu characterisiren. Er untersuchte aufser den genannten Salzen noch Magnesiumplatincyanür, welches im durchfallenden Lichte carminroth, im zurückgeworfenen grün und blau ist; Murexid, welches dunkelroth im durchfallenden, grün goldglänzend im zurückgeworfenen Lichte ist; Hydrochinon, schwarzgrün mit grüngelber Metallfarbe; oxalsaures Platinoxydul, welches sich aus der olivengrünen Auflösung mit kupferrothem Metallglanze absetzt und woran sich aufserdem blau, tombackbraun und violblau zeigen; Indig, kupferroth, gold- und messinggelb. Haidinger nimmt zur Erklärung dieser Erscheinungen an der Grenzfläche zweier optischer Mittel noch eine Aetherschicht von besonderer Beschaffenheit an; die erste Fläche derselben liefert die Reflexion des weifsen Lichtes, sowie von ihr aus die doppelte Brechung und Farbenzerstreuung beginnt. An der zweiten Fläche erfolgt dann die Reflexion eines Theils des einen Farbenbildes, wie z. B. bei

Farbenschiller der Krystalle.

dem Magnesiumplatincyanür das Grün des aufserordentlichen Strahles reflectirt wird. Diese Erklärung ist eine durchaus willkürliche, da kein anderes optisches Phänomen auf das Vorhandensein einer eigenthümlichen Aetherschicht an der Oberfläche hinweist.

Einfache Brechung des Lichtes. Neuer Ausdruck des Brechungsgesetzes.

Minding (1) hat einen Ausdruck des Snell'schen Brechungsgesetzes mitgetheilt, welcher für manche Anwendungen bequemer zu sein scheint, als der gewöhnliche. Zwei dioptrische Sätze, der eine von Dupin und Malus, der andere von Gergonne, werden von Minding mit Hülfe seines neuen Satzes kürzer bewiesen, als von den Entdeckern. Der Ausdruck des Brechungsgesetzes ist folgender : der Cosinus der Neigung des verlängerten einfallenden Strahles, gegen irgend ein beliebig auf der Gränzfläche des brechenden Mittels vom Einfallpunkte aus gezogenes Linearelement, steht zu dem Cosinus der Neigung des gebrochenen Strahles gegen dasselbe Linearelement in einem constanten Verhältnisse, nämlich dem des Brechungsverhältnisses. — Es seien η und η' die Winkel des verlängerten einfallenden und des gebrochenen Strahles mit dem in der Einfallebene liegenden Linearelement, ϑ und ϑ' die Winkel dieser Strahlen mit einem andern in der brechenden Fläche liegenden Elemente, so ist $\sin\left(\frac{\pi}{2} - \eta\right) = n \sin\left(\frac{\pi}{2} - \eta'\right)$ oder $\cos \eta = n \cos \eta'$, weiter wenn δ der Winkel beider Elemente ist, $\cos \vartheta = \cos \eta \cos \delta$; $\cos \vartheta' = \cos \eta' \cos \delta$, also auch $\cos \vartheta = n \cos \vartheta'$, was den obigen Satz enthält.

Brechungsverhältniss des Eises.

Bravais (2) hat das Brechungsverhältnifs des Eises mittelst des Wollaston'schen Goniometers gemessen, und folgende Werthe erhalten:

Mitte des Roth	1,3070	Mitte des Grün	1,3115
„ „ Orange	1,3085	„ „ Blau	1,3150
„ „ Gelb	1,3095	„ „ Violett	1,3170

(1) Petersb. Acad. Bull. V, 113; Pogg. Ann. LXX, 268. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXI, 361; Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. II, 576.

Airy (1) giebt einen Zusatz zu seiner Arbeit über die Lichtintensität in der Nachbarschaft der Brennlinien. De Morgan hat hiernach das Integral $\int_0^\infty d\omega \cos(\omega^3 - m\omega)$ in einer Reihe integrirt, während Airy, um das ihm dunkel scheinende Integral $\int_0^\infty d\vartheta \cos\vartheta$ zu umgehen, die Quadraturen angewendet hat. Brennlinien.

Brewster (2) hat bekanntlich vor einer Reihe von Jahren schon die Ansicht aufgestellt, dafs das Spectrum nur aus drei Grundfarben, *roth*, *gelb* und *blau* bestehe, welche sich über die ganze Länge des Farbenbildes mit ungleicher Intensität erstreckten und so nicht allein orange, grün und violett als Mischfarben gäben, sondern auch noch eine gewisse Menge weifsen Lichtes über das Spectrum verbreiteten, welches darum unzerlegbar sei, weil es aus *verschiedenfarbigen Strahlen von gleicher Brechbarkeit* bestehe. Das Motiv zu dieser Ansicht hat die Beschaffenheit des Spectrums geliefert, wenn man dasselbe durch farbige absorbirende Mittel, wie z. B. durch Smalteglas, betrachtet. Roth tritt unmittelbar neben glänzendem, reinem Gelb auf, das Orange ist verschwunden etc. Airy (3) hat einen Versuch gemacht, Brewster's Resultate als aus unvollkommenen Beobachtungen hervorgegangen darzustellen; er sagt, das modificirte Spectrum müsse unmittelbar mit einem unveränderten verglichen, alles fremde Licht abgehalten werden; er, Airy, erinnere sich vor längerer Zeit sorgfältige Versuche mit absorbirenden Mitteln angestellt zu haben, welche Brewster's Meinung durchaus widersprächen. Brewster (4) hat diesen Angriff indessen mit Glück zurückgewiesen, indem er bemerkt, dafs bei seinen Beobachtungen alle jene Rücksichten genommen worden, dafs John Herschel ähnliche Resultate erhalten habe, und dafs ein aus der Erinnerung unvollständig mitgetheilter Versuch weder geeignet sei, seine mit hunderten von absorbirenden Mitteln gewon- Farbenzerstreuung. Zusammensetzung des Spectrums.

(1) Phil. Mag. [3] XXXIII, 311. — (2) Edinb. Trans. XII, 123. — (3) Phil. Mag. [3] XXX, 73; Pogg. Ann. LXXI, 393. — (4) Phil. Mag. [3] XXX, 153; Pogg. Ann. LXXI, 397.

nenen Resultate umzustofsen, noch von einem Geschichtschreiber der inductiven Wissenschaften (Whewell) als unzweifelhafte Thatsache auf die späteste Nachwelt gebracht zu werden.

Zerlegung des Sonnenlichtes.

Melloni (1) giebt einen Bericht über Draper's Arbeiten über Lichtentwickelung beim Glühen, und nimmt Gelegenheit zu einer Kritik von Brewster's eben erwähnten Untersuchungen über die Constitution des prismatischen Farbenbildes. M. wirft diesem Naturforscher vor, er habe sich durch den Effect eines complexen Farbenbildes täuschen lassen, indem bei homogenen oder Elementarspectren, welche Melloni bei seinen Versuchen angewendet zu haben versichert, niemals Gelb dicht neben Roth zu sehen sei in dem Fall, dafs man das Orange durch ein absorbirendes Mittel weggenommen. — Brewster (2) weist diese Zumuthung, sowie die ganze Kritik Draper's und Melloni's, mit vollem Rechte, als ungeschickt, auf das Entschiedenste zurück.

Längsstreifen im Sonnenspectrum.

Wenn man mittelst eines Heliostaten Sonnenlicht durch eine Spalte in ein dunkles Zimmer treten läfst, so beobachtet man im prismatischen Farbenbilde, namentlich dann, wenn die Spalte enger wird, mehr oder weniger Längsstreifen, welche von Zantedeschi (3), Ragona-Scina (4) und Wartmann (5) merkwürdiger Weise aus Reflexion, Brechung, Dispersion, Interferenz und Beugung hergeleitet wurden, während Knoblauch und Karsten (6), Kuhn (7) und Crahay (8) mit leichter Mühe nachwiesen, dafs jene Streifen einzig von Unvollkommenheiten des Apparates, von Unebenheiten, Staubtheilchen an dem Spiegel und der Spalte herrühren. Die Arbeiten der drei erstgenannten

(1) Phil. Mag. [3] XXXII, 262; Pogg. Ann. LXXV, 62; Arch. ph. nat. V, 238. — (2) Phil. Mag. [3] XXX, 461; XXXII, 489; Pogg. Ann. LXXV, 81. — (3) Raccolta fisico-chimica italiana 1846, I, 373. — (4) Raccolta fis.-chim. ital. 1847, II, 483; 1848, III, 17. — (5) Arch. ph. nat. VII, 33; Phil. Mag. [3] XXXII, 499; Instit. 1848, 99. — (6) Pogg. Ann. LXXIV, 389. — (7) Pogg. Ann. LXXV, 455. — (8) Instit. 1848, 268.

Physiker über diesen Gegenstand gehören zu denjenigen, welche gemacht zu sein scheinen, um längst gesicherte Resultate der Beobachtung wieder prekär zu machen. Der Eine sieht die Längsstreifen besser bei breiter, der Andere bei schmaler Spalte; die drei Beobachter geben die Abhängigkeit der Streifen vom Apparate zu, und Zantedeschi muthet in Folge davon Frauenhofer'n zu, die Abhängigkeit seiner Linien (der Transversallinien) von der Beschaffenheit des Apparates übersehen zu haben. Die theoretischen Erörterungen sind dunkel und unverständlich. Längsstreifen im Sonnenspectrum.

J. Müller in Freiburg beschäftigt sich mit der Erklärung der natürlichen Farben, indem er dabei von der durch Wrede (1) aufgestellten Ansicht ausgeht, wonach die Farben durch Interferenz der an der Oberfläche der Körper und in verschiedenen Tiefen zurückgeworfenen Strahlen entstehen sollen. Müller (2) wirft Sonnenlicht mit Hülfe eines Heliostaten durch eine senkrechte Spalte in ein dunkles Zimmer, und läfst es durch eine zweite Spalte auf ein Flintglasprisma fallen. Er fängt das Farbenbild auf einem Schirm von durchscheinendem Papier auf, welcher mit horizontaler Theilung in Zolle und Linien versehen ist. Man kann mittelst dieser Vorrichtung mehrere der Frauenhofer'schen Linien beobachten und ihre Abstände vergleichen; zugleich bietet dieser Apparat vor der Beobachtung durch das Fernrohr den Vortheil einer totalen Uebersicht des Farbenbildes. Läfst man das Licht vor der Zerlegung durch farbige Mittel gehen, so treten im Farbenbilde mehr oder weniger breite Schatten, oder sehr zahlreiche, schmale, schwarze Linien, oder auch beide Erscheinungen vereinigt auf. Erstere entsprechen den kräftigen Farben niederer Ordnung, die zweite Erscheinung den blasseren Farben oder dem Weifs höherer Ordnung, der dritte Fall aber Combinationen aus niederen und höheren Farbenordnungen. Ganz ähnliche Erscheinungen erhält Theorie der natürlichen Farben.

(1) Pogg. Ann. XXXIII, 353. — (2) Pogg. Ann. LXIX, 93; LXX, 115.

Theorie der natürlichen Farben.

man, wenn man Interferenzfarben prismatisch zerlegt, was Müller (1) sehr bequem dadurch ausführte, dafs er das Licht vor der Zerlegung durch Gypsblättchen von verschiedener Dicke gehen liefs. Diese, zwischen zwei Nikols eingeschaltet, deren Polarisationsebene parallel oder gekreutzt mit den Schwingungsebenen des Gypsblättchens einen Winkel von 45° bildeten, gaben die Polarisationsfarben, deren Entstehung durch Interferenz längst keinem Zweifel mehr unterworfen ist, und für welche die Farbenstrahlen, welche ausgelöscht werden, im Voraus berechnet werden können. Das Violett der zweiten Ordnung giebt einen dunkeln Streifen im Gelb, beim Gelb der zweiten Ordnung ist das violette Ende des Spectrums ausgelöscht, die Farben der vierten Ordnung zeigen schon zwei dunkle Streifen, und man erhält 3, 4, 5 . . und endlich sehr viele feine dunkle Streifen, wenn man nach einander immer dickere Gypsblättchen wählt. Wendet man 3 Nikols an, und bringt zwischen je zwei ein Gypsblättchen in der gehörigen Lage, so erhält man Combinationen zweier Farben. Ein Gypsblättchen, welches das Violett zweiter Ordnung zeigt, mit einem andern, welches dick genug ist, um weifs zu erscheinen, verbunden, giebt bei der prismatischen Zerlegung eine Erscheinung, welche Analogie mit der Farbe der Joddämpfe zeigt.

Um Material für die weitere Durchführung der Theorie zu gewinnen, hat Müller (2) das Licht von 12 gefärbten Flüssigkeiten prismatisch zerlegt. Er stellt eine Schicht der möglichst concentrirten Flüssigkeit zwischen Plangläsern vor der zweiten Spalte seines Apparates auf (s. oben) und liest auf dem getheilten Schirme die Länge der ausgelöschten Farbenräume ab, verdünnt dann die Flüssigkeit mit der gleichen Menge Wasser, liest wieder ab u. s. f. Eine Lösung von Pariser Blau in Oxalsäure (blaue Tinte) gab fol-

(1) Pogg. Ann. LXIX, 98; LXXI, 91. — (2) Pogg. Ann. LXXII, 76. —

gende Resultate : Während das ganze Farbenbild von Theilstrich 44 bis 70 ging, gab

Theorie der natürlichen Farben.

die concentrirte Lösung hell zwischen	52	und	58
auf ½ verdünnt	50	„	60
„ ¼ „	49	„	62
„ ⅛ „	47	„	63
„ 1/16 „	46	„	64,5
„ 1/32 „	45,5	„	65,5

Hiernach hat Müller Curven construirt, welche das Verhalten des Farbenbildes unter diesen Umständen übersichtlich darstellen, und zwar aufser für die genannte Flüssigkeit noch für schwefelsaures Kupferoxydammoniak, Indiglösung, Chromalaun, Lackmustinktur, eine Mischung von zweifach-chroms. Kali mit schwefels. Kupferoxydammoniak, eine Mischung von Saflor mit blauer Tinte, grüne Tinte, zweifach-chroms. Kali, Schwefelcyaneisen in Wasser, Schwefelcyaneisen in Aether gelöst, Karmin. — Sehr auffallend waren die Erscheinungen, welche das zweifach-chroms. Kali darbot. Eine möglichst concentrirte Lösung, welche noch so hell war, dafs man keine bedeutende Absorption erwarten konnte, löschte alles Licht vom Grün bis zum Violett völlig aus, während gelb, orange und roth ungeschwächt durchgingen. Bei der concentrirten Lösung ging das Licht von Theilstrich 63 bis 69, bei Verdünnung auf 1/16 nur von 61 bis 70, erst bei Verdünnung auf 1/32 erschien weiterhin ein schwacher Schimmer, und bei Verdünnung auf 1/256 war das violette Ende des Farbenbildes noch ausgelöscht. — Eine Theorie dieser Erscheinungen steht noch zu erwarten.

Brücke (1) hat wahrgenommen, dafs ein keilförmiges Gypsblättchen zwischen parallelen Nikols an seiner dünnsten Stelle von Weifs allmälig in Braun übergeht, und dafs diesem Braun bei Kreuzung der Nikols Lavendelgrau als Complementärfarbe entspricht; er hat diese Bemerkung unter dem Titel »über das Wesen der braunen Farbe« bekannt gemacht.

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 461; Phil. Mag. [3] XXXIII, 281.

Durocher (1), Martins (2) und Collomb (3) haben Bemerkungen über die Farbe der Gletscher und der aus ihnen kommenden Wasser mitgetheilt.

Licht-zerstreuung im Innern fester u. flüssiger Körper.

J. Herschel hatte die Farbe, welche einige Varietäten des Flufsspaths, sowie Lösungen von schwefelsaurem Chinin im reflectirten Lichte zeigen, und welche von der Durchgangsfarbe verschieden ist, einer oberflächigen Dispersion zugeschrieben und Epipolismus genannt. Brewster (4) zeigt nun, dafs man bei Anwendung intensiver Lichtbündel sich überzeugen könne, dafs die Erscheinung auf einer Dispersion im Innern der Masse bis zu bedeutender Tiefe beruhe; und dafs man sie bei einer grofsen Anzahl von Körpern, wie bei verschiedenen grünlichen Glassorten, sowie bei vielen Lösungen vegetabilischer Stoffe, wie z. B. des Farbstoffes der Lorbeerblätter, des Orcinharzes, des schwarzen Thees, der Samen von *Colchicum autumnale*, des schwefels. Strychnins beobachten könne. Die Dispersion des eindringenden Strahles erreicht dann ihr Ende, wenn alle zerstreubaren Strahlen bereits abgesondert sind, und dies ist bei dem schwefels. Chinin schon in sehr geringer Tiefe der Fall; daher dessen auffallender Epipolismus. Das zerstreute Lichtbündel ist gröfstentheils in der Reflexionsebene polarisirt. Bei einer Lösung von Berlinerblau kann man sehr deutlich beobachten, wie die Farbe mit dem Azimut wechselt, unter welchem man den Strahl betrachtet, Sie ist bläulich bei 90°, nelkenfarbig bei 100°, grünlich bei 120°, bläulich bei 150°, nelkenfarbig bei 170°.

Pleochroismus des Amethystes.

Haidinger (5) hat seine Beobachtungen über den Pleochroismus der Krystalle (Pogg. Ann. LXV, 1) durch eine Analyse der Farben des Amethystes vermehrt. Eine Platte, von Soleil senkrecht zur Axe geschliffen, zeigte, wenn man sie mit der dichroskopischen Loupe senkrecht

(1) Ann. ch. phys. [3] XXI, 488; Compt. rend. XXIV, 677. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXII, 496; Compt. rend. XXIV, 545. — (3) Compt. rend. XXIV, 1093. — (4) Phil. Mag. [3] XXXII, 401; Pogg. Ann. LXXIII, 531. — (5) Pogg. Ann. LXX, 531.

gegen die geschliffenen Flächen betrachtete, gleiche Farben im ordentlichen und aufserordentlichen Bilde nur in der Mitte der Platte, während dieses sonst bei einaxigen Krystallen durchaus der Fall ist. Das Feld bestand im Uebrigen aus drei Keilen von 90° mit gegen die Mitte des Winkels steigendem Blau, abwechselnd mit drei Keilen von 30° mit gegen die Mitte zunehmendem Roth. — Um die gröfsten Farbenunterschiede in den beiden Bildern der Loupe zu erhalten, mufs man durch den Krystall sehen senkrecht gegen eine Fläche P, welche den Rhomboëderflächen des Amethysts parallel lauft, oder gegen eine Fläche M, welche senkrecht auf der vorigen und parallel zur Axe ist, oder endlich gegen eine Fläche T rechtwinklig zu den beiden vorhergehenden. Die Fläche P giebt im ordentlichen Strahl ein schönes Violblau, im aufserordentlichen ein reines Rosenroth; die Fläche T giebt dasselbe Violblau und ein reines Blau; hellere und dunklere Streifen, der P Fläche parallel, wechseln mit einander ab; die Fläche M zeigt ohne Loupe Violblau, was sich unter der Loupe in röthliches und bläuliches Violblau zerlegt. Die genannten Farbenerscheinungen, sowie andere, welche Haidinger durch mannigfaltige Abänderung der Versuche erhielt, sind in Uebereinstimmung mit der Beschreibung, welche Brewster schon vor längerer Zeit (*Philos. Trans.* 1819, S. 11) von den Farbentönen des Amethysts entworfen; sie weichen von den Erscheinungen des Dichroismus optisch einaxiger Krystalle sowohl, als des Trichroismus zweiaxiger Krystalle ab. Wenn Haidinger sagt : »Die Fläche senkrecht auf der Axe, welche bei allen einaxigen Krystallen sonst durchgängig zwei gleichfarbige Bilder giebt, ist also hier dichromatisch, übereinstimmend mit den zwei Paaren in entgegengesetzter Richtung mit ungleicher Geschwindigkeit stattfindenden circularen Schwingungen«, so wäre zu wünschen, dafs näher entwickelt wäre, wie hiermit die Gleichfarbigkeit der beiden Bilder in der Mitte der Platte, sowie die aus der Streifung der Fläche T geschlossene Schichtung des Amethysts aus

Pleochroismus des Amethystes.

rechts und links drehenden Lamellen »parallel den Flächen P und parallel drei in der Axe zusammenschliefsenden Flächen eines dreiseitigen Prismas« in Uebereinstimmung zu bringen ist.

Doppelte Brechung.

Brewster (1) hat gefunden, dafs das optische Verhalten derjenigen Schichten im Topase, welche gewissen kleinen Höhlungen zunächst liegen, darauf hinweist, dafs durch die Spannung von Gasen in diesen Höhlungen die noch flüssige Topasmasse verdichtet worden ist.

Optische Eigenschaften des Ammoniak-Alauns.

Nach einer Mittheilung Jamin's (2) hat Biot gefunden, dafs das Oktaëder des Ammoniakalauns aus 8 Pyramiden besteht, deren Spitzen im Mittelpunkte des Oktaëders liegen und welche parallel mit den oktaëdrischen Flächen, den Grundflächen der Pyramiden, spalten. Jede Pyramide bildet einen optisch einaxigen und zwar positiven Krystall, dessen Axe senkrecht zu den Spaltungsplättchen steht, und dessen doppelbrechende Kraft in verschiedenen Stücken sich ändert, im Mittel etwa 200 mal schwächer ist, als im Gyps. — Sind die Pyramiden zu einem natürlichen Alaunkrystall vereinigt, so verdecken sich die optischen Wirkungen. Giebt man einer Platte zwei parallele Flächen senkrecht zur einen Kante des Alauns, so hat man die nämliche optische Wirkung, wie im Compensator Babinet's.

Drehung der Polarisationsebene in Beziehung zur Krystallform.

Es ist namentlich durch Biot's (3) Arbeiten aufser Zweifel gestellt, dafs die Kraft, welche die Drehung der Polarisationsebene eines Lichtstrahls beim Durchgang durch irgend eine Substanz bedingt, den Molecülen selbst innewohnt und nicht Folge einer bestimmten Anordnung derselben ist. Nur der Quarz schien Biot hiervon eine Ausnahme zu machen, da Opal, Hyalith, Tabascheer (4), amorphe Kieselsäure (5) überhaupt ebensowenig als kieselsaure Salze nach Herschel (6) Circularpolarisation zeigen. Es

(1) Phil. Mag. [3] XXXI, 101. — (2) Instit. 1848, 400. — (3) Ann. ch. phys. [2] IX, 372; X, 63; [3] X, 5. 175. 307. 385; XI, 82. — (4) Pogg. Ann. XIII, 522. — (5) Pogg. Ann. XXI, 289. — (6) Herschel's Lehre vom Lichte, §. 1046.

ist indessen durch Biot's Versuche wahrscheinlich geworden, dafs eine mit dem Uebergang in den amorphen Zustand verbundene Umsetzung der Molecüle die Ursache des Verschwindens der Circularpolarisation ist; indem das specifische Rotationsvermögen einer Platte geschmolzenen und dann erkalteten Zuckers wächst, während ein immer gröfserer Theil aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht. An den Zucker-, Kampher- und Weinsteinsäurekrystallen nimmt man keine Circularpolarisation wahr, weil die Doppelbrechung diese Erscheinung verdeckt, und es berechtigt dieses nicht zu dem Schlusse (1), dafs diese Substanzen in festem Zustande keine circularpolarisirende Kraft besitzen. In der Richtung der optischen Axen müfste man bei dazu geeigneten Zucker- und Weinsteinsäurekrystallen die Circularpolarisation ebensowohl wahrnehmen, als dies in Richtung der optischen Axe des Bergkrystalls der Fall ist. — Es scheint, als ob die Substanzen, welche die Polarisationsebene drehen, in krystallisirtem Zustande hemiëdrische oder hemimorphe Bildung zeigen. So der Zucker, die Weinsteinsäure; auch der Quarz ist als eine Combination zweier Hemiëdrieen anzusehen, und die tetartoëdrischen Plagiëderflächen deuten den Sinn der Drehung der Polarisationsebene an. — Nach Pasteur's (2) Untersuchungen drehen die beiden symmetrischen Hemiëdrieen, welche aus einer Lösung von traubensaurem Natron-Ammoniak hervorgehen (3), die Polarisationsebene in verschiedenem Sinne, und dieser entgegengesetzte Character behauptet sich sogar im Natronsalze und der aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure abgeschiedenen Säure, während die Mutterlauge des erwähnten Doppelsalzes sich in allen Stadien der Krystallisation indifferent gegen das Licht verhält.

Drehung der Polarisationsebene in Beziehung zur Krystallform.

Die Haidinger'schen Farbenbüschel haben durch Silbermann (4) eine befriedigende Erklärung gefunden, indem

Haidinger'sche Farbenbüschel.

(1) Herschel's Lehre vom Lichte, §. 1046. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 442; Instit. 1848, 157; Compt. rend. XXVI, 535; XXVII, 367 u. 401. — (3) Siehe diesen Jahresbericht S. 32. — (4) Compt. rend. XXIII, 629; XXIV, 114; Pogg. Ann. LXX, 393. 401.

Haidinger'sche Farbenbüschel.

derselbe nachwies, dafs die durchsichtige Hornhaut und die Krystalllinse eine doppelbrechende Structur besitzen und die gewöhnlichen Farben der chromatischen Polarisation zu geben fähig sind, dafs die strahligfaserige Structur der Krystalllinse einen Analysirer darbietet, ähnlich dem faserigen Achat und nur mit dem Unterschied, dafs bei der Linse die Fasern von der Axe aus nach allen Richtungen radial auseinander laufen. In der Mitte läfst die Linse einen neutralen Raum, wo das Licht nicht polarisirt wird und daher farblos bleibt; die Axe der gelben Büschel steht parallel der Polarisationsebene, welche durch einen vor das Auge gehaltenen Nikol oder durch einen Turmalin etc. gegeben ist, senkrecht dagegen stehen die complementären violetten Büschel. — Nach Pappenheim soll auch die faserige Structur der Glasfeuchtigkeit ähnlich wie die der Krystalllinse wirken. — Man sieht nach dieser Erklärung leicht ein, warum nicht alle Augen gleich fähig sind, die Haidinger'schen Büschel zu sehen, sowie, warum die Büschel nach einigen Sekunden aufmerksamen Betrachtens verschwinden können, um nach einer plötzlichen Drehung des Prisma's um 90° wieder deutlich hervorzutreten.

Botzenhart (1) hat bemerkt, dafs durch eine eingeschaltete, senkrecht zur Axe geschnittene Quarzplatte die Haidinger'schen Büschel links oder rechts gedreht werden, je nach der Natur des Quarzes, und dafs man dann aufser den gelben und violetten Büscheln noch rothe und grüne wahrnimmt, eine Folge der ungleichen Drehung der Polarisationsebenen der verschiedenen Farbenstrahlen.

Jamin (2) dagegen erklärt die Haidinger'schen Lichtbüschel nach der von Moigno angegebenen Grundidee auf folgende Weise : Wenn man ein polarisirtes Lichtbündel auf eine Säule geneigter Glasplatten fallen läfst, so ist die Intensität des gebrochenen Strahles nach dem Polarisationsazimut verschieden; sie erreicht ein Maximum, wenn Ein-

(1) Pogg. Ann. LXX, 399; Compt. rend. XXIV, 48. — (2) Compt. rend. XXVI, 197; Instit. 1848, 58; Pogg. Ann. LXXIV, 145.

fall- und Polarisationsebene senkrecht aufeinander stehen. Ein System convexer und concaver Linsen, nach der nämlichen Axe centrirt, bietet einem längs dieser Axe gehenden polarisirten Lichtbüschel alle möglichen Azimute der Brechungsebene dar. Man wird zwei dunkle, nach dem Umfange hin breiter werdende Büschel in der Polarisationsebene, zwei helle senkrecht darauf haben, und die Haidinger'schen Büschel werden auf diese Weise durch das Linsensystem des Auges erzeugt. Da wegen der verschiedenen Brechverhältnisse die Intensitäten der verschiedenen gebrochenen Farbenstrahlen ungleich sind, so müssen die Büschel gefärbt erscheinen. Die Rechnung soll denselben die nämlichen Farbennuançen geben, welche sie bei der Beobachtung darbieten. Haidinger'sche Farbenbüschel.

Dove hat dadurch, dafs er an seinem Polarisationsapparate (1) Rollen anbrachte, durch welche eines oder beide Nikol'sche Prismen, sowie auch dazwischen geschobene Platten, in einerlei oder entgegengesetztem Sinne, mit gleicher oder ungleicher Geschwindigkeit um die Axe des Apparates gedreht werden können, Gelegenheit zu einer grofsen Menge interessanter optischer Versuche (2) gefunden. Wenn der polarisirende Nikol rotirt, verhält sich das geradelinig polarisirte Licht wie natürliches, die in den zwei Hauptstellungen auftretenden complementaren Ringsysteme und Farben dünner Krystallplättchen ergänzen sich fortwährend zu Weifs. Doch kann man das Vorhandensein der Polarisation wahrnehmen, wenn man den elektrischen Funken als Lichtquelle anwendet. — Wenn die Umdrehungsgeschwindigkeit innerhalb eines Umlaufs stetig zu- und abnimmt, so treten die Erscheinungen des theilweise polarisirten Lichtes ein, und die Polarisationsebene fällt in die Richtung des Minimums der Geschwindigkeit. — Dreht man beide Nikols mit gleicher Geschwindigkeit in entgegengesetztem Sinne, so sieht man das Ringsystem, welches Versuche mit rotirendem Polarisations-Apparate.

(1) Pogg. Ann. XXXV, 569. — (2) Berl. Acad. Ber. 1847, 70; Pogg. Ann. LXXI, 97; Phil. Mag. [3] XXX, 465.

Versuche mit rotirendem Polarisations-Apparate.

auftritt, wenn beide im Zustande der Ruhe im Azimut von 45° gegeneinander aufgestellt sind. Das Ringsystem mit dem weifsen Kreuz tritt nämlich bei jedem Umlaufe viermal auf und fällt auf die Punkte 0°, 90°, 180°, 270°, das mit schwarzem Kreuz erscheint an den Punkten 45°, 135°, 225°, 315°, man erhält daher den Eindruck beider sich deckenden Erscheinungen. Ist die Umdrehungsgeschwindigkeit beider Nikols verschieden, so rotirt die Erscheinung selbst. Bei gleichmäfsiger Drehung beider Nikols in gleichem Sinne erhält man die nämlichen Erscheinungen wie mit circularpolarisirtem und circularanalysirtem Lichte. Diese Beispiele mögen genügen, die Art dieser Versuche zu characterisiren, welche durch die mannigfaltigsten Combinationen der Bewegung von Dove vervielfältigt worden sind. — Unter andern Versuchen, durch Uebereinanderlegen von Complementarfarben Weifs zu erhalten, beschreibt Dove den folgenden. Vor zwei hellen Längenspalten wird ein doppelbrechender Krystall so aufgestellt, dafs die beiden mittleren Bilder sich gerade decken. Man betrachtet die Erscheinung durch einen Nikol, indem man sie mit einem Gypsblättchen färbt. Die beiden äufsersten Bilder geben Complementarfarben, das mittlere das aus ihrer Deckung entspringende Weifs. — Das Kaleidophon, gleichzeitig von Lampen- und Tageslicht erleuchtet, giebt objectiv orange und subjectiv blau gefärbte Curven, deren Durchschnittspunkte nach Dove nicht ganz weifs erscheinen. — Durch drei Gläser, ein bläulichgrünes, ein gelbes und ein violettes, erhielt Dove eine farblose Verbindung; das helle Tageslicht erschien grau, Lampenlicht dagegen, welches ein anderes Spectrum hat, schmutzig grün.

Cauchy (1) hat eine Mittheilung gemacht über die Differenzialgleichungen für die chromatische Polarisation.

Optik der Atmosphäre. Lichtmeteore.

Mehrere Arbeiten über Lichtmeteore findet man in der von Grunert herausgegebenen Zeitschrift: Beiträge zur

(1) Compt. rend. XXV, 331.

meteorologischen Optik, I. Theil, erstes und zweites Heft: Ueber den Regenbogen von Grunert, die drei wichtigsten älteren Hof- und Nebensonnenphänomene von Kuhse, über die Dämmerung und Berechnung der Lambert'schen Dämmerungsbeobachtungen von Grunert. Lichtmeteore.

Von Bravais (1) ist eine Abhandlung erschienen über die optischen Phänomene, welche durch die eishaltigen Wolken hervorgebracht werden.

Clausius (2) hat einen Versuch gemacht, die Menge Licht, welche die Atmosphäre der Erde zusendet, und die Helle, in welcher die verschiedenen Punkte des Himmels erscheinen, durch Formeln wieder zu geben, eine Aufgabe, womit sich Lambert (*Photometria*) und Bouguer (*Optice*) früher beschäftigt haben, zu deren vollständiger Lösung es indessen immer noch an den nöthigen physikalischen Daten gebricht. Die Atmosphäre wird überall gleich dicht und von horizontalen Ebenen begrenzt gedacht: Ein Lichtstrahl, der mit der Intensität 1 auffällt, kommt mit der Intensität $e^{-\delta x}$ in einer Tiefe x der Atmosphäre, also mit $e^{-\delta h \sec \gamma}$ an der Erdoberfläche an, wenn γ die Zenithdistanz der Sonne, h die reducirte Höhe der Atmosphäre ist. Ist $\gamma = 0$, so ist die Intensität des Sonnenlichtes e^{-a}, von Bouguer = 0,8123, von Lambert = 0,59 angegeben, von Clausius endlich zu 0,75, also a = 0,2876819 angenommen. — Die Absorption in der Atmosphäre bleibt unberücksichtigt, und die Reflexion und Zerstreuung wird so berechnet, als geschähe sie nicht an den Lufttheilchen, sondern an den in der Luft schwebenden Dampfbläschen. — Wenn L die Lichtmenge bedeutet, welche von der Sonne, entweder direct oder nach beliebig vielen Reflexionen, zur Erde gelangt, so wird ein Theil A . L wieder zurückgeschickt und ist wieder der Reflexion in der Luft unterworfen. A wird nach Lambert = $\frac{1}{12}$ angenommen, und aus Lichtzerstreuung in der Atmosphäre.

(1) Compt. rend. XXIV, 962. — (2) Pogg. Ann. LXXII, 294, aus Crelle's Journal der reinen und angewandten Mathem., XXXIV u. XXXVI; Berl. Acad. Ber. 1847, 200.

Licht-zerstreuung in der Atmosphäre.

den Formeln, welche sich nach den hier aufgezählten Voraussetzungen ergeben, berechnen sich die folgenden Werthe:

Zenith-Abst. der Sonne.	Menge des directen Sonnenlichtes.	Menge des durch die Atmosphäre geschwächten Sonnen-Lichtes.	Ganze Lichtmenge, welche die Erde von der Luft empfängt.	Ganze Lichtmenge, welche zur Erde gelangt.
5°	1	0,75	0,18599	0,93599
50°	0,64279	0,41087	0,15599	0,56686
80°	0,17365	0,03313	0,06736	0,10049

Die Formeln gelten nur für Zenithabstände der Sonne bis zu 80°. Für die Helligkeit des Himmels, die der Sonne aufserhalb der Atmosphäre = 1000000 angenommen, mögen beispielsweise folgende Resultate angeführt werden :

Zenith-Abstand der Sonne.	Helle der Sonne.	Helle des Himmels							
		im Zenith.	in unmittelbarer Nähe der Sonne.	in einem Horizontalkreis 60° v. Zenith.			im Horizonte.		
				Horizontalabstand					
				0°	90°	180°	0°	90°	180°
0°	750000	6,825	6,825	3,475	3,475	3,475	5,051	5,051	5,051
60°	562500	1,719	10,227	10,227	2,278	1,773	10,367	4,039	3,555
80°	190800	0,880	10,413	4,347	1,389	1,216	5,925	2,306	2,220

In einer Abhandlung über den Polarisationszustand des Himmels giebt Brewster (1) zunächst die Lage der neutralen Punkte an : 1) Arago's neutraler Punkt liegt 18°,5 über dem Gegenpole der Sonne, wenn diese im Horizont steht, nähert sich aber diesem Gegenpole bis auf 11—12°, wenn die Sonne steigt; 2) Babinet's neutraler Punkt liegt 18°,5 über der Sonne, wenn diese im Horizont steht, er fällt mit der Sonne zusammen, wenn sie im Zenith steht. — Die Polarisation zwischen jedem dieser beiden Neutralpunkte und der Sonne oder resp. ihrem Gegenpole ist negativ (senkrecht zur Einfallebene), zwischen den Neutralpunkten selbst positiv (in der Einfallebene). Brewster schlofs, dafs die Ursachen, welche diese Neutralpunkte hervorrufen, auch noch einen dritten unterhalb der Sonne erzeugen müfsten, und er fand denselben endlich auch unter besonders günstigen Umständen in einem Abstand von 15 bis 16° von

(1) Phil. Mag. [3] XXXI, 444.

der Sonne, welcher jedoch nicht unverändert bleibt. Wenn die Sonne im Zenith steht, fallen der obere und der untere Neutralpunkt in ihr zusammen; sie gehen wieder auseinander, wenn die Sonne sinkt. — Brewster hat die beiden ersten Neutralpunkte unter besonderen Umständen noch von sekundären Neutralpunkten in geringem Abstand begleitet gesehen. — Mit einem eigens construirten Polarimeter (die Polarisation wurde jedesmal bei einer bestimmten Anzahl von dünnen Glasplatten, durch Herstellung der gehörigen Incidenz, oder bei constanter Incidenz durch Wahl der hinreichenden Plattenzahl neutralisirt) untersuchte Brewster den Polarisationszustand des Himmels. Der Punkt der stärksten Polarisation liegt in einem Abstande von 88 bis 92° von der Sonne in der Ebene, welche durch die Sonne und das Zenith geht, die Composanten in der Polarisationsebene und senkrecht darauf verhalten sich wie 1:2. — Für die Linien gleicher Polarisation giebt Brewster die Gleichung $R = 33°,5 (\sin D . \sin D') - 6° 34' (\sin Z \sin A)$, worin R den Grad der Polarisation, D und D′ die Abstände von den beiden ersten Neutralpunkten, Z die Zenithdistanz, A das Azimut gegen die Hauptebene bedeuten. — Schliefslich führt Brewster an, dafs von Zantedeschi eine Abhandlung über atmosphärische Polarisation in der *Raccolta Fisico-chimico Italiana*, 1846 erschienen sei.

Lichtzerstreuung in der Atmosphäre.

Grüel (1) hat die rotirende Scheibe, welche man anwendet, um die unmefsbar kurze Dauer des elektrischen Funkens zu zeigen, vertikal gestellt und mit einem Uhrwerk versehen, welches die beliebige Regulirung der Rotationsgeschwindigkeit gestattet, und diesen Apparat zur Darstellung subjectiver Farbenerscheinungen angewendet, welche von Dove (2) näher beschrieben werden, sowie auch die Newton'sche Farbenscheibe, die stroboscopischen Scheiben, die Opelt'sche Sirene darauf angebracht werden können. Dove hat bei dieser Gelegenheit auch durch dioptrische Farben mit Hülfe farbiger Gläser *Weifs* dargestellt.

Optische Apparate. Rotirende Farbenscheibe.

(1) Pogg. Ann. LXXV, 524. — (2) Pogg. Ann. LXXV, 528.

Anwendung des polarisirten Lichtes im Mikroskope.

Brewster (1) hat gefunden, dafs die Anwendung des polarisirten Lichtes ein vorzügliches Mittel ist, um solche Gegenstände unter dem Mikroscop deutlich zu sehen, welche doppelbrechende Kraft haben, in welchem Falle sich die meisten Krystalle, sowie beinahe alle Thier- und Pflanzenfasern befinden. Die Diffraction, welche die Ursache der Undeutlichkeit der mikroscopischen Bilder ist, verschwindet im polarisirten Lichte, weil keine Strahlen an den Rändern der Fasern vorübergehen. Da, wo man genöthigt ist, Gegenstände in Flüssigkeit ohne Deckplatte oder in andern festen Körpern von unregelmäfsiger Oberfläche eingeschlossen zu betrachten, entfernt das polarisirte Licht den schädlichen Einflufs der unregelmäfsigen Brechung durch die Oberfläche gröfstentheils. — Brewster klärt bei dieser Gelegenheit einen Irrthum Chevallier's auf, indem er nachweist, dafs er, nicht Wollaston, den schädlichen Einflufs der Diffraction durch ein eigenthümliches Beleuchtungssystem (für nicht polarisirende Körper) gehoben habe.

Wir führen noch die folgenden optischen Apparate und Methoden an: Beleuchtungssystem für die Zifferblätter gröfserer Uhren von Dorey (2); Argand'sche Lampe für optische Versuche eingerichtet von Soleil (3); Photometer und Beiträge zur Kunst des Schleifens von Gläsern und Metallspiegeln von Doppler [mitgetheilt von Bolzano] (4) und Heineken (5); Vereinfachung des Heliostaten von Grüel (6); Legirungen für Spiegel und Verbesserungen der katoptrischen Werkzeuge, ferner Apparat, um die geringste Ablenkung eines Lichtstrahls zu messen, von Doppler (7); über die Verfertigung der magischen Spiegel der Chinesen, von Stan. Julien (8); Versuch mit einem solchen Spiegel, von Person (9); Apparat, um mikroscopische Objecte mit

(1) Phil. Mag. [3] XXXII, 161; Froriep's Notizen [3] VII, 50. — (2) Compt. rend. XXV, 557. — (3) Compt. rend. XXIV, 300. — (4) Pogg. Ann. LXXII, 530. — (5) Phil. Mag. [3] XXXIII, 480. — (6) Pogg. Ann. LXXII, 422. — (7) Pogg. Ann. LXXII, 530. — (8) Compt. rend. XXIV, 999. — (9) Compt. rend. XXIV, 1110.

schiefem Lichte zu beleuchten, von Nachet (1); Bemerkungen hierzu, von Oberhäuser (2) und Chevallier (3); Erleuchtung von Mikrometerfäden durch galvanisch glühende Platindrähte, von Arago (4), ausgeführt von Forment; optischer Fernmesser und Vorschlag zur Erbauung eines Riesenmikroscops, von Doppler (5); Stephanoscop, durch Rotiren feiner Glasgitter erzeugt, von Dove (6); Verbesserung des optischen Saccharimeters, von Soleil (7); Apparate zur Saccharimetrie und Beschreibung der Methode, von Clerget (8); Apparat, um die Drehung der Polarisationsebene durch Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen zu messen, von Barthelemy Bianchi (9); doppelbrechendes Okularmikrometer, von Arago (10). Optische Apparate.

Bowmann (11) hat in einer seiner Vorlesungen am königl. Augenhospital zu London eine Beschreibung des Baus und der physikalischen Eigenschaften der Krystalllinse gegeben. Physiologische Optik. Bau und optische Eigenschaften des Auges.

Valée (12) giebt an, durch eine Vergleichung von Krause's Messungen der Dimensionen des Auges gefunden zu haben, dafs die nach vorn convexen Flächen genau diejenige geometrische Gestalt [krumme Fläche vierter Ordnung (13)] haben, welche Brennpunkte frei von Abweichungen giebt; er nennt sie *optoidale* Flächen und findet weiter, dafs die nach hinten convexen Flächen wenigstens in so weit optoidal sind, als sie von den ins Auge dringenden Lichtbüscheln getroffen werden. — In einer folgenden Abhand-

(1) Compt. rend. XXIV, 976. — (2) Compt. rend. XXIV, 1052. — (3) Compt. rend. XXIV, 1097. — (4) Compt. rend. XXIV, 321; Pogg. Ann. LXXI, 96. — (5) Pogg. Ann. LXXII, 530. — (6) Berl. Acad. Ber. 1847, 76; Pogg. Ann. LXXI, 115. — (7) Compt. rend. XXIV, 973; XXVI, 162; Instit. 1848, 45 u. 55. — (8) Instit. 1848, 61. — (9) Compt. rend. XXV, 324. — (10) Compt. rend. XXIV, 400; Pogg. Ann. LXXI, 405. — (11) London Med. Gaz. 1848, Aug., 320. — (12) Compt. rend. XXIV, 676. — (13) Herschel, vom Licht, übers. von Schmidt, 98.

Bau und optische Eigenschaften des Auges.

lung wendet Valée (1) den Satz : dafs wenn Strahlen von einem Punkte ausgehend durch eine Reihe von brechenden Flächen von beliebiger Form dringen, immer eine dieser Flächen so gewählt werden kann dafs alle Strahlen wieder in einem Brennpunkte zusammenlaufen — auf das Auge an. Er ist der Ansicht, dafs der Cornea durch die Muskeln des Auges jedesmal diejenige Form gegeben werde, welche zur Erzeugung scharfer Bilder auf der Netzhaut erforderlich sei. Diese Formänderungen dürften um so kleiner sein, je weniger die Gestalt der übrigen brechenden Flächen sich von der optoidalen unterscheide. — Faye hat der französischen Akademie über die beiden Arbeiten Valée's Bericht erstattet (2).

Dispersion des Menschenauges.

Matthiessen (3) hat über die Dispersion des Menschenauges folgende Bestimmungen gemacht : 1) Der Abstand des deutlichen Sehens mit rothem Licht von der Linie B ist für Fernsichtige mehr als doppelt so grofs, als mit blauem Lichte von der Linie G. Für normale Augen ist der Unterschied geringer, noch kleiner für Kurzsichtige. 2) Ein weifser Lichtpunkt vor einem gesunden Auge in der Entfernung des deutlichen Sehens hat seinen Brennpunkt B $16^{mm},3$, seinen Brennpunkt E $16^{mm},0$, seinen Brennpunkt G $15^{mm},7$ hinter dem Centrum des Auges. 3) Die Dispersion des Menschenauges ist stärker als die des Kronglases und Wassers, sie nähert sich derjenigen des Flintglases. 4) Die Brechverhältnisse der Krystalllinse sind für die Linien B, E, G resp. gleich 1,3634, 1,370, 1,3765.

Matthiessen ist der Meinung, dafs die Mittel, den Achromatismus der optischen Eindrücke herzustellen, von der Natur aufserhalb des eigentlichen optischen Augenapparates angewendet seien; eine Meinung, welcher Valée (4) widerspricht. Er substituirt die Hypothese, dafs die aus der Krystalllinse tretenden stark convergirenden

(1) Compt. rend. XXV, 501. — (2) Compt. rend. XXV, 843. — (3) Compt. rend. XXIV, 875; Pogg. Ann. LXXI, 578; Arch. ph. nat. V, 221. — (4) Compt. rend. XXIV, 1096.

Lichtbüschel von der Glasfeuchtigkeit, welche er sich aus verschieden dichten Schichten zusammengesetzt denkt, zugespitzt *(appareil acuteur)* und somit die verschiedenfarbigen Büschel in eine Linie zusammengezogen werden. Dispersion des Menschenauges.

Pappenheim (1) hat die Brechungsverhältnisse der Glasfeuchtigkeit in der vordern und hintern Schicht gemessen, und für die erstere 1,3339 und 1,3343, für die hintere 1,3371 gefunden, also Unterschiede, welche in jedem Falle zu gering sind, um Valée's *appareil acuteur* zu rechtfertigen.

Brown-Sequard (2) theilt vergleichende Beobachtungen mit über die Wirkungen des Lichtes auf die Iris bei den fünf Klassen der Wirbelthiere.

Hamilton (3) giebt Nachricht von einem eigenthümlichen Gesichtsfehler. Ein 25jähriger Mann war unvollständig nachtblind und kurzsichtig, er vermochte horizonrizontale Linien ziemlich gut, vertikale fast gar nicht zu erkennen, noch weniger selbst zu zeichnen. Der senkrechte Durchmesser und Krümmungshalbmesser waren gröfser, als die horizontalen. Ein Versuch mit zwei Löchern in einem Kartenblatte, durch welche ein Stecknadelknopf betrachtet wird, ergab, dafs derselbe von dem linken Auge in 6 Zoll oder in 9 Zoll Abstand einfach gesehen wurde, je nachdem die Löcher horizontal oder vertikal genommen wurden, bei dem rechten Auge stellte sich ein Verhältnifs von 5¼ zu 6¼ heraus. Mit einer cylindrischen Linse wurde dem Fehler abgeholfen. Gesichtsfehler.

Brewster (4) giebt eine Ansicht über die *Muscae volitantes*, gestützt auf Versuche am eigenen Auge, welche abweicht von den Erklärungen, welche de la Hire, Porterfield und Mackenzie gegeben haben. Er findet die Ursache in Resten der Gefäfse, in welchen die Glasfeuchtigkeit eingeschlossen ist, die abgerissen innerhalb der Zellen schwimmen und Schatten und gebeugtes Licht auf die Netz- Muscae volitantes.

(1) Compt. rend. XXV, 901. — (2) Compt. rend. XXV, 482. 508. 510. — (3) Froriep's Notizen [3] VII, 219. — (4) Phil. Mag. [3] XXXII, 1.

Muscae volitantes.

haut werfen. Durch zwei vor das Auge gesetzte glänzende Lichtquellen erhält man von der nämlichen Faser zwei Schattenbilder, mit Hülfe deren Brewster den scheinbaren Durchmesser der *Muscae volitantes*, sowie den Abstand der sie bedingenden Körper von der Netzhaut gemessen hat. Mittelst Schirmen mit geeigneten Oeffnungen oder Linsen von verschiedener Brennweite kann man den Divergenzpunkt der angewendeten Lichtbüschel beliebig aufserhalb oder innerhalb des Auges verlegen, und durch theilweise Blendung der Linsen auch die feineren *Muscae* sichtbar machen, während bei vollem Licht nur die gröfsten wahrgenommen werden. — Nach Brewster kommen die *Muscae* in jedem gesunden Auge vor und sind nur durch allzustarke Anhäufung gefährlich, keineswegs aber ein Symptom herannahender Blindheit durch Cataract oder Amaurosis.

Ueber zufällige Färbung der Glasfeuchtigkeit theilt Caron du Villars (1) Bemerkungen mit.

Theorie des Sehens.

Die Gröfse des Winkels, welchen die nach einem Punkte gerichteten Sehaxen mit einander bilden, steht in einem bestimmten Verhältnifs zur Entfernung des Objectes, und es ist denkbar, dafs man aus der Gröfse jenes Winkels direct auf die Entfernung schliefst, ohne dafs der Gesichtssinn weiterer Hülfe bedarf. Für diese Ansicht spricht die scheinbare Verkürzung oder Vergröfserung des Abstandes betrachteter Objecte, wenn man den Durchkreuzungspunkt der Sehaxen absichtlich vor oder hinter dieselben verlegt, wie dies Brewster (2) in einer Reihe neuer Versuche bestätigt gefunden hat. Wenn man sich vor einer gröfseren Fläche, z. B. einer verticalen Wand, aufstellt, auf welcher die nämliche Figur in vielen Wiederholungen in immer gleichen Abständen zu sehen ist, wie z. B. Blumen auf einer Tapete, und man richtet die Sehaxen so, dafs zwei nächstgelegene Figuren zur Coincidenz kommen, so decken sich auch alle übrigen Paare, und das Bild der Wand rückt

(1) Compt. rend. XXIV, 1097. — (2) Phil. Mag. [3] XXX, 305.

scheinbar in den Durchkreuzungspunkt der Sehaxen, mag dieser nun vor der Wand dicht bei den Augen oder hinter der Wand liegen. Der letztere Fall läſst sich übrigens nur dann herstellen, wenn die Figuren auf einer durchsichtigen Wand, z. B. einer Glastafel, angebracht sind; auch der vertical gestellte Sitz eines durchbrochen gearbeiteten Rohrstuhles soll zu letzterem Zwecke sehr brauchbar sein. Je weiter man das Gitter zurückversetzt glaubt, desto gröſser erscheinen durch einen Trugschluſs des Geistes die Stäbe und Zwischenräume. — Hat man auf einem horizontalen Blatte die zwei Schenkel eines Winkels verzeichnet und bringt durch gehörige Richtung der Sehaxen die Endpunkte der beiden gleichlangen Schenkel zur Deckung, so decken sich beide zu einer Linie, die verkürzt oder auch weithin verlängert erscheint, je nach der Lage des Durchkreuzungspunktes der Sehaxen und der Stellung der Augen zur Horizontalebene. Der bekannte Versuch mit dem vor die Augen gehaltenen Zirkel, dessen Füſse in weite Entfernungen hinaus zu reichen scheinen (in Smith's Optik II, 388 beschrieben), ist nur ein besonderer Fall des obigen. Theorie des Sehens.

Nach Allem diesem ist Brewster (1) der Meinung, daſs in dem Processe des Sehens selbst die Wahrnehmung der Entfernungen inbegriffen sei und keinerlei Erfahrungen dem Gesichtssinne zu Hülfe zu kommen brauchen, wie denn Kinder sowohl, als junge Thiere gleich nach der Geburt schon Entfernungen in ihren richtigem Verhältnisse schätzten. Whewell widerspricht dem, und führt entgegenstehende Erfahrungen von Augenärzten an, wonach operirte Blinde längerer Uebung bedurften, bis sie den Abstand der gesehenen Objecte richtig zu beurtheilen vermochten.

An einem andern Orte (2) äuſsert Brewster die Ansicht, daſs die Verschiedenheit der Farbe Einfluſs auf die Beurtheilung der Entfernung habe. Er führt an, daſs, wenn rothe und blaue Objecte, auf dem nämlichen Blatte ver-

(1) Instit. 1848, 371. — (2) Instit. 1848, 290.

Theorie des Sehens. zeichnet, betrachtet werden, die rothen näher zu liegen scheinen als die blauen. Hiernach wäre also die Verschiedenheit der Farbe eine Quelle optischer Täuschungen.

Heineken (1) theilt mit Bezug auf Erfahrungen von Prevost und Babbage über Doppeltsehen mit *einem* Auge mit, dafs sein linkes Auge, nachdem er es längere Zeit geschlossen gehalten, während er das rechte, mit einer Loupe bewaffnet, zur Theilung eines Yards in 400 Theile anwandte, etwa zwei Stunden lang *dreifach* gesehen habe.

Foramen centrale. Brewster (2) beschreibt einen Versuch, welchen er durch das von Sömmering entdeckte *Foramen centrale* der Netzhaut erklärt. Wenn man das Auge nach einer kurzen Ruhe auf ein gleichförmig erleuchtetes Blatt Papier richtet, so gewahrt man einen runden schwarzen Fleck umgeben von gleichförmigem Weifs. Der scheinbare Durchmesser ist 35′, was für das *Foramen centrale* einen wirklichen Durchmesser von $\frac{1}{80}$ Zoll giebt.

Subjective Farben. Farbenringe beim Durchsehen durch farbige Flüssigkeiten. Haidinger (3) theilt eine Beobachtung Löwe's mit, wonach man beim Durchsehen durch eine Schicht einer farbigen Flüssigkeit, namentlich aber der sogenannten dichromatischen Mittel, wie Chromchlorid, Kobaltglas, einen Ring von der Gröfse der Iris, anders gefärbt als die betrachtete Flüssigkeit, beobachtet, während der umschlossene Raum von der Gröfse der Pupille die natürliche Farbe hat. Es scheint, als ob, durch die vorzugweise Affizirung dieses Theils der Netzhaut, der ringförmig umgebende für den complementaren Eindruck empfänglich gemacht werde, so dafs diese Farbe auftritt, wenn sie im dichromatischen Mittel ebenfalls enthalten ist. So gewahrt man beim Anschauen des Chromchlorids einen grünen Fleck, umgeben von einem violetten Ring. Bei dem einfarbigen Kupferoxyd-Ammoniak ist der umgebende Ring nur etwas dunkler blau.

Subjective Farben auf d. rotirenden Scheibe. Wenn man auf eine rotirende Scheibe einen gelben und blauen Sector im Verhältnifs von 1 : 4 aufträgt, um

(1) Phil. Mag. [3] XXXIII, 318. — (2) Instit. 1848, 289. — (3) Pogg. Ann. LXX, 403.

ein in der Mitte stehendes Grün zu erhalten, und man bewegt ein dunkles Stäbchen von der Dicke eines dünnen Bleistiftes über die Scheibe parallel mit sich selbst fort, so sieht man, nach Dove (1), den Stab als ein Stabgitter mit abwechselnd blauen und gelben Speichen. Die gelben Speichen sind die breiteren, sie erscheinen also, wenn der Stab auf blau steht. Die Anzahl dieser Speichen entspricht derjenigen der Umdrehungen, wenn nur ein Sector von jeder Farbe vorhanden ist. Da man die Speichen leicht zählen kann, so hat man damit zugleich die Anzahl der Umdrehungen in einer gegebenen Zeit. — Ruht der Stab, wird dagegen das Auge zur Seite bewegt, so gewahrt man die nämliche Erscheinung. — Wenn man vor der sectorenweise bemalten Scheibe das Auge rasch hin- und herschüttelt, so sieht man die Mischungsfarbe auf der Seite, nach welcher das Auge sich bewegt, momentan in ihre Componenten sich auflösen, weil zwischen der bewegten Scheibe und dem Auge Annäherung an einen relativen Ruhezustand eintritt. Subjective Farben auf der rotirenden Scheibe.

Es ist schon längere Zeit bekannt, dafs, wenn man bei künstlicher Beleuchtung ein blaues Feld, worauf rothe Punkte, oder ein rothes Feld, worauf blaue Punkte sich befinden, hin- und herbewegt, die farbigen Punkte noch stärker zu schwanken scheinen, so, als ob sie lose auf ihrer Unterlage sich befänden. Taylor (2) macht zur Erklärung dieses Phänomens zuerst darauf aufmerksam, dafs, wenn an einer Kugel, welche vor uns hängt, plötzlich Licht und Schatten ihre Stelle wechseln, die Kugel hin- und herzuschwanken scheint. Man kann sich hiervon überzeugen, wenn man im Rücken etwas rechts und links zwei Lichter aufstellt und diese abwechselnd auf- und zudecken läfst. — Wenn die rothen Punkte auf blauem Felde von der Rechten zur Linken fahren, so vermischt sich am rechten Rande jedes Punkts der noch fortdauernde Eindruck des Roth mit dem Optische Täuschungen. Scheinbare Bewegung blauer und rother Punkte auf blauem u. rothem Grunde.

(1) Pogg. Ann. LXXI, 112; Berl. Acad. Ber. 1847, 77. — (2) Phil. Mag. [3] XXXIII, 345.

Scheinbare Bewegung rother u. blauer Punkte auf blauem und rothem Grunde.

Blau des Untergrundes zu einem dunkleren Roth, gleichsam einem Schattensaum; dieser geht augenblicklich auf den linken Rand über, wenn man von der Linken zur Rechten fährt. Blaue Punkte auf rothem Grunde erhalten im Gegentheil einen hellen oder Lichtsaum. Der Ortswechsel dieser Schatten und Lichter ist hier der Grund des scheinbaren Schwankens, gerade so, wie bei dem oben beschriebenen Versuche der abwechselnd von Links oder Rechts beleuchteten Kugel.

Brewster (1) verbreitet sich über die Täuschung, welcher man beim Betrachten schwach vertiefter oder wenig erhabener Arbeit unterworfen ist, namentlich bei Anwendung eines Mikroscopes oder eines Fernrohrokulars, und welche in einer Verwechslung des Convexen mit dem Concaven und umgekehrt besteht. Bei Anwendung eines Apparates, welcher die Bilder umkehrt, erscheint eine Höhlung, auch bei ganz gleichmäfsiger schattenloser Beleuchtung, erhaben, wenn dieselbe sich in einer breiteren horizontalen Platte befindet, so dafs die Umkehrung dieser nicht zugleich wahrgenommen werden kann; in einer kleineren Fläche angebracht, sieht man die Höhlung auch nach der Umkehrung noch concav. Dafs im ersteren Falle die Täuschung bei seitlicher Ansicht, wo man bei der Concavität immer noch den ganzen Umfangsrand, bei der Convexität nur den diesseits gelegenen Theil wahrnimmt, verschwinden mufs, ist begreiflich. — Schatten müssen bei der Umkehrung dazu beitragen, die Täuschung zu erhöhen.

Dove (2) macht auf eine optische Täuschung beim Fahren auf der Eisenbahn aufmerksam, wonach die Gegenstände Aufsen verkleinert und im Gegensatz das Innere der Wagen auffallend vergröfsert erscheinen.

(1) Phil. Mag. [3] XXX, 432. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 118.

Favre und Silbermann (1) haben in der 12. Abtheilung ihrer Untersuchungen die Einwirkung des Sonnenlichtes auf ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff betrachtet. Sie liefsen gleiche Mengen von Chlorgas, das eine Mal, nachdem dasselbe von der Sonne bestrahlt war, das andere Mal ganz im Dunkeln von Kalilauge absorbiren, und fanden, dafs 1 Grm. Chlor, wenn es bestrahlt war, 478,85 Wärmeeinheiten, unbestrahlt 439,70 Wärmeeinh. entwickelte. Den Unterschied von 39,15 Wärmeeinh. leiten F. u. S. aus einer Modification der Molecule ab, welche der Verbindung mit Kali vorhergehen und von Wärmebindung begleitet sein soll. Das bestrahlte Chlor soll sich auf Kosten der Sonnenwärme bereits modificirt haben. Die Zahl des bestrahlten Chlors 478,85 mit dem Aequivalent desselben multiplicirt, giebt die Hälfte der Verbrennungswärme des Wasserstoffs. — Um den Einflufs der verschiedenen Farbenstrahlen des Spectrums auf das Gemenge von Chlor und Wasserstoff zu studiren, füllten F. und S. 50 Glasröhrchen, stellten dieselben längs der Wand eines engen Troges auf, so dafs die Gase über Salzwasser abgesperrt waren, und liefsen das Farbenbild darauf fallen. Das Niveau, zu welchem sich die Salzlösung unter Einwirkung des Lichtes in den verschiedenen Röhrchen erhob, machte dem Auge die chemische Wirkung der Farbenstrahlen anschaulich. F. und S. wollen gefunden haben, dafs die gröfste Wirkung in der Frühe bei der Linie H, Mittags bei G, Abends bei F liege. — Sie wollen demnächst den Einflufs untersuchen, welchen die Substanz des Prisma's auf diese Resultate übt.

Chemische Wirkungen des Lichtes. Einwirkung des Lichtes auf ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff.

Die mifsliche Streitfrage über den Character der photogenischen Wirkung der verschiedenen Farbenstrahlen ist in Folge der Mittheilungen Draper's nur noch verwickelter geworden, ja sie kann, wenn man den Erfahrungen dieses Beobachters Zutrauen schenken will, in Europa ihre Lösung gar nicht erhalten. — Man ist bekanntlich darin einver-

Photogenische Wirkung der verschiedenen Farbenstrahlen.

(1) Instit. 1848, 309; Compt. rend. XXVII, 362.

Photogenische Wirkung der verschiednen Farbenstrahlen.

standen, dafs die brechbarsten Strahlen des Spectrums vorzugsweise eine kräftige chemische Wirkung im Allgemeinen und photographische Wirkung im Besonderen ausüben, dagegen widerstreiten sich die Erfahrungen rücksichtlich der weniger brechbaren Strahlen; es ist nicht ausgemacht, ob diese ebenfalls eine selbstständige photogenische Wirkung äufsern, nur in schwächerem Mafse, als die blaue und violette Farbe, — oder ob sie nur die Fähigkeit haben, eine von diesen begonnene Wirkung fortzusetzen (Becquerel), oder endlich, ob ihre Wirkung derjenigen des brechbareren Theiles des Spectrums geradezu entgegengesetzt ist, so dafs sie die photographischen Effekte dieser nivelliren und die Empfindlichkeit der betreffenden Substanzen gegen das Licht wiederherstellen. — Die Versuchsresultate, welche Fizeau und Foucault erhielten, hatten diese Physiker veranlafst, sich für die letztere Ansicht zu erklären, allein E. Becquerel (1) glaubt, dafs diese Resultate bei den von jenen Physikern angewandten complexen Verbindungen von Jod-, Brom- und Chlorsilber durch sekundäre chemische Action zu erklären seien, und er führt einige Beispiele solcher chemischen Wirkungen aus Herschel's und seiner eignen Erfahrung an.

Draper (2) theilt seine Erfahrungen mit, welche er in Virginien in verschiedenen Jahreszeiten über die photographische Wirkung der verschiedenen Theile des Spectrums gemacht, und welche der Ansicht Becquerel's nicht günstig sind. Draper fand nicht nur, dafs der weniger brechbare Theil des Virginischen Sonnenspectrums die Wirkung des Tageslichtes hindert und rückgängig macht, selbst wenn man ihn stundenlang wirken läfst, sondern auch, dafs eine gleiche Wirkung gewissen Strahlen jenseits des Violett zukommt. Letzteres soll sich indessen nur im Juli zeigen, und selbst die schützende Kraft der rothen und orangefarbenen

(1) Phil. Mag. [3] XXX, 214. — (2) Phil. Mag. [3] XXX, 87; Arch. ph. nat. V, 5.

Strahlen war nach Draper im September verschwunden; sie fand sich nur noch bei einem Theil der gelben und grünen Strahlen, stellte sich aber im März im Roth und Orange wieder ein. — Wenn das Tageslicht weder vorher noch gleichzeitig einwirkt, macht sich auch die schützende Kraft der weniger brechbaren Strahlen nicht geltend; das Daguerrotypspectrum ist weifs längs des Raumes, auf welchen sie gefallen sind.

Photogenische Wirkung der verschiednen Farbenstrahlen.

Noch entschiedener wurde die dritte der oben angeführten Ansichten über die photogenische Wirkung der verschiedenen Farbenstrahlen von Claudet (1) verfochten, welcher sogar als allgemeines Resultat ausspricht, dafs jede Strahlenart eine ganz eigenthümliche photogenische Wirkung äufsere, welche zugleich die jeder andern Strahlenart aufhebe. Die Wirkung der blauen Strahlen soll hiernach von den rothen und gelben und umgekehrt, die Wirkung der rothen durch die gelben und umgekehrt, zerstört werden. Unter photogenischer Wirkung will Claudet indessen ausschliefslich eine solche verstanden haben, welche mit Jodid, Bromid oder Chlorid überzogenen Silberplatten Verwandtschaft zu Quecksilberdämpfen ertheilt. Die Resultate Claudet's im Einzelnen sind die folgenden: Er fand, dafs Sonnenstrahlen, welche durch dichten atmosphärischen Nebel roth gefärbt waren, ebenso wie solche, welche durch rothes, orangefarbenes und gelbes Glas gegangen waren, die Wirkung des weifsen Lichtes auf jodirte Silberplatten wieder zerstören, so dafs die hervorgerufene Verwandtschaft zu Quecksilberdämpfen wieder vollständig aufgehoben ist. Die Platten sind dann wieder so empfindlich gegen das weifse Licht, wie vor jeder Bestrahlung, und man erhält ganz regelmäfsige Bilder, wenn auch ein Theil der Platte zu oft wiederholten Malen durch weifses Licht verändert und durch rothes, orangefarbenes oder gelbes wiederhergestellt war.

(1) Athen. Nr. 1027; Sill. Am. J. [2] IV, 409; Phil. Mag. [3] XXXII, 88, aus Phil. Trans. 1847, II.; Compt. rend. XXV, 554; Ann. ch. phys. [3] XXII, 332.

Photogenische Wirkung der verschiednen Farbenstrahlen.

Claudet verspricht sich zwei nützliche Anwendungen von diesen Resultaten, einmal, dafs man die Platten anstatt im Dunkeln bei offnem Tageslicht zubereiten könne, wenn man sie nur nachher durch rothes Licht vor dem Gebrauche wieder empfindlich mache; sodann, dafs man ein Bild noch corrigiren könne, wenn man bei der Behandlung mit Quecksilberdämpfen bemerke, dafs es dem Licht zu lange ausgesetzt gewesen. — Nimmt man die Zeit der Bestrahlung durch weifses Licht zur Einheit, so braucht rothes Licht die Zeit 50, orangefarbenes 15, gelbes 10, um die Wirkung wieder aufzuheben. — Uebrigens sollen diese Strahlen aufser der zerstörenden auch noch eine eigenthümliche photogenische Wirkung haben, Roth 5000mal, Gelb 100mal schwächer als Weifs; aber diese Wirkung mufs ganz anderer Art sein, als die der blauen und violetten Strahlen, da diese sonst unter der gleichzeitigen zerstörenden Einwirkung von Roth und Gelb gar nicht aufkommen könnte. Nach allem diesem schliefst Claudet, dafs die photogenische Wirkung nicht in einer Reduction des Silbers unter Entbindung von Jod, Brom oder Chlor bestehen könne, da die Platte bei so vielfach wiederholten Wirkungen und Gegenwirkungen ihre Empfindlichkeit gegen das Licht nicht verliere. — Auch Hunt (1) theilt einen Versuch mit, welcher dafür spricht, dafs gewisse Lichtstrahlen die empfindlichen Substanzen vor chemischer Veränderung schützen. Er liefs auf höchst empfindliches photographisches Papier Licht fallen, welches zuvor durch ein gelbes Mittel gegangen war, und reflectirte gleichzeitig das volle Sonnenlicht darauf. Das ganze Papier wurde geschwärzt, mit Ausnahme des von gelbem Licht getroffenen Streifs, welcher weifs blieb.

Gaudin (2) bestätigt dagegen die Resultate Becquerel's. Er hat durch die fortsetzende Kraft der durch ein orangegelbes Glas gegangenen Strahlen allein, ohne Anwendung von Quecksilber, vollkommene Bilder erhalten,

(1) Instit. 1848, 292. — (2) Compt. rend. XXV, 639.

welche Claudet (1), als gar nicht in die Klasse der Daguerrotypbilder gehörig, aus einer Krystallisation des Chlorsilbers erklären will. Gaudin giebt ferner an, dafs bei Anwendung von Chlorjod das orangegelbe Licht nicht nur fortsetzend, sondern selbstständig wirke, während die durch ein rothes Glas gegangenen Strahlen nur fortsetzten. Photogenische Wirkung der verschiednen Farbenstrahlen.

Auf die Bemerkungen von Becquerel und Gaudin erwiedert Claudet (2), dafs auch ihm Fälle vorgekommen seien, wo die Wirkungen der rothen und gelben Strahlen auf jodirte Silberplatten fortsetzend anstatt zerstörend gewirkt hätten. Da ihm jedoch eben so gewifs auch das Umgekehrte vorgekommen, so scheine dies zu Gunsten der Draper'schen Resultate zu sprechen, denen zu Folge die Wirkung aller Farbenstrahlen wesentlich durch die Jahreszeit bedingt sei. Die wechselnden Resultate haben sich indessen nur für, auf gewöhnliche Weise jodirte, Silberplatten ergeben. Hat man das Jodiren so lange fortgesetzt, bis die Platte durch die Reihe der gelben, rothen, blauen und blaugrünen Tinte durchgegangen und diese Farbenreihe sich wiederholt, oder wendet man die noch empfindlicheren (3) Brom- und Chlorverbindungen an, so sollen, Claudet zu Folge, die gelben und rothen Strahlen immer aufhebend, nie fortsetzend wirken. — Das Ausbleiben der Bilder, welches man oft der mangelhaften Zubereitung der Platten oder dem Zustand der beschleunigenden Flüssigkeiten zuschreibt, kommt nach Claudet meist auf Rechnung der Beschaffenheit des Lichtes, indem die zerstörenden Strahlen gegen die wirksamen an Intensität zunehmen.

E. Becquerel (4) giebt an, dafs, wenn man ein Silberblättchen im Abstand einiger Centimeter über Chlorwasser hält, dasselbe nach einigen Minuten eine weifsliche Färbung

(1) Compt. rend. XXV, 763; Instit. 1848, 291. — (2) Phil. Mag. [3] XXXII, 199; Ann. ch. phys. [3] XXII, 348; Compt. rend. XXV, 763. 938. — (3) Phil. Mag. [3] XXXII, 215. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXII, 451; J. pr. Chem. XLIV, 358; Dingl. pol. J. CX, 25; Compt. rend. XXVI, 181; Instit. 1848, 45. 54. 341.

Farbige Lichtbilder. annimmt, und, wenn man dann ein auf wenige Centimeter verdichtetes Sonnenspectrum darauf fallen läfst, dasselbe sich mit seinen eigenthümlichen Farben abbildet. Am wenigsten deutlich ist das Gelb wiedergegeben. Noch besser präparirt man die Platte durch Eintauchen in Chlorwasser, bis sie eine weifsliche, schwach rosenrothe Färbung angenommen hat; oder durch Eintauchen in eine verdünnte Lösung von Salzsäure, indem man sie als positiven Pol einer Säule gebraucht; oder endlich in einer Auflösung von Kupferchlorid. — Um die gelbe Farbe schön zu erhalten, setzt man eine gut präparirte Platte unter ein vereinigtes rothes und blaues Kobaltglas, worunter sie sich in dem diffusen Licht purpurroth färbt. Sie nimmt alsdann von einem Spectrum das Orange, Gelb, Grün und Blau sehr deutlich auf. Becquerel hält die Verbindung, welche sich bei der angewandten Methode bildet, für ein violettes Subchlorür oder ein Gemenge von weifsem Chlorür mit Subchlorür, weil sie, mit Ammoniak behandelt, weifs wird und sich wie das weifse Chlorür verhält. — Der gefärbte prismatische Abdruck erhält sich übrigens unter Einflufs des Lichtes nicht, die Auflösungsmittel des Chlorürs, wie Ammoniak, unterschwefligsaures Natron, zerstören ihn.

Daguerrotyp-Bilder. Zur Darstellung der Daguerreotypbilder sind nur wenig neue Bemerkungen gemacht worden.

Belfield-Lefèvre und Foucault (1) machen bekannt, dafs, wenn man eine Silberplatte wie gewöhnlich polirt und jodirt und alsdann 3mal so viel Bromdampf zutreten läfst, als hinreicht um die Platte am Empfindlichsten gegen das Licht zu machen, so dafs dieselbe einen dunkelblauvioletten Ton annimmt, die Platte alsdann zwar eine weit geringere Empfindlichkeit besitzt, dagegen viel geeigneter ist, die Lichtabstufungen der hellsten wie der dunkelsten Parthieen gleichzeitig im vollständigsten Detail wiederzugeben, eine Eigenschaft, welche man bei den nach gewöhnlicher Art zubereiteten Platten sehr vermifst.

(1) Ann. ch. phys. [3] XIX, 125; Phil. Mag. [3] XXX, 213.

Kilburn (1) bemerkt, dafs galvanisch versilberte Platten eine bessere Politur annehmen und gegen die Einwirkung des Lichts empfindlicher sind, als die auf gewöhnlichem Wege verfertigten Daguerrotypplatten. — Boué (2) empfiehlt dasselbe Verfahren. Daguerrotyp-Bilder.

Kilburn (3) hat Daguerrotypbilder bei der Beleuchtung durch die Flamme des Talglichts oder der Oellampe innerhalb zehn Minuten erhalten.

Die Methoden der Anfertigung photographischer Bilder auf Papier haben sich vervollkommnet.

Blanquart-Evrard (4) wendet zur Darstellung gröfserer Lichtbilder auf Papier das Papier feucht an, indem er es zwischen zwei Glasplatten prefst und durch mehrere dahinter gelegte und benetzte Blätter feucht erhält. Die Flüssigkeiten, womit das Papier das eine Mal auf der einen, das andere Mal auf der andern Seite getränkt wird, sind 1 Thl. salpetersaures Silber auf 30 Thle. destillirtes Wasser, und 25 Thle. Jodkalium mit 1 Thl. Bromkalium auf 560 Thle. destillirtes Wasser. Nach dem letzten Bad wird das Papier getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt; wenn es gebraucht werden soll, wird es nochmals auf der ersten Seite mit einer Lösung von 6 Thln. salpetersaurem Silber in 11 Thln. krystallisirbarer Essigsäure und 64 Thln. Wasser befeuchtet, und dann in der Kammer dem Licht ausgesetzt. Durch eine gesättigte Lösung von Gallussäure in grofsem Ueberschusse (5) bringt man das Bild zum Vorschein, wascht alsdann mit Wasser, giefst eine Lösung von 1 Thl. Bromkalium in 40 Thln. Wasser auf, und wascht endlich wieder und trocknet, worauf das negative Bild vollendet ist. — Die Bereitung des Papiers für die positiven Bilder, deren man eine beträchtliche Anzahl mittelst des negativen anfer- Lichtbilder auf Papier.

(1) Phil. Mag. [3] XXXII, 541; Dingl. pol. J. CIX, 314. — (2) Compt. rend. XXIV, 466. — (3) Phil. Mag. [3] XXX, 378. — (4) Ann. ch. phys. [3] XX, 100; Compt. rend. XXIV, 117. 653; XXV, 812. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXI, 447.

Lichtbilder auf Papier.

tigen kann, geschieht mittelst Lösungen von Kochsalz und salpetersaurem Silber auf die bekannte Art.

Saguez (1) giebt folgende Methode, photographisches Papier darzustellen : 1) Für das negative Bild. Auswahl eines recht feinen Papieres von ganz gleichmäfsiger Durchsichtigkeit. 3—4 Minuten langes Eintauchen in eine Lösung von 5 Grm. Jodkalium in 120 Grm. Wasser. 12stündiges Trocknen in der Luft. Das Papier nimmt einen schwach rosenfarbnen Schein an. Es kann an einem trocknen Orte monatelang in diesem Zustande aufbewahrt werden. Soll es zur Anfertigung eines Bildes gebraucht werden, so giefst man auf eine Spiegelplatte eine geringe Menge einer Lösung von 5 Grm. salpetersaurem Silber in 10 Grm. Essigsäure und 60 Grm. Wasser, und legt das Papier auf die Oberfläche. Es überzieht sich mit einer dichten und sehr empfindlichen Schicht von weifsem Jodsilber (nach Saguez sous-jodure). 2) Für das positive Bild. Das Papier wird auf eine Lösung von 1,25 Grm. Chlornatrium in 30 Grm. Wasser gelegt, bis es sich gleichmäfsig damit getränkt, es wird alsdann zwischen Löschpapier geprefst und sodann auf eine Lösung von 5 Grm. salpetersaurem Silber in 30 Grm. Wasser gelegt, und nach einiger Zeit abgenommen, um in einem völlig dunkeln Raume getrocknet zu werden. Bei aller Vorsicht kann man indessen nicht vermeiden, dafs es einen schwach rosenfarbnen Schein annimmt. Das positive Bild wird mit einer Lösung von 30 Grm. unterschwefligsaurem Natron in 300 Grm. Wasser fixirt.

Jodirtes Papier für Lichtbilder.

Um jodirtes Papier für Lichtbilder mittelst einer einzigen Auflösung zu bereiten, empfiehlt Jordan (2), salpetersaures Silber mit Jodkalium zu fällen, das Jodsilber auszuwaschen und in einer starken Jodkaliumlösung wieder aufzulösen. Diese Lösung soll man mittelst eines Glasstabes auf das Papier tragen, dasselbe trocknen und sodann in

(1) Compt. rend. XXV, 633. — (2) Dingl. pol. J. CX, 78, aus Mechanic's Mag. 1848, Nr. 1304.

Wasser tauchen, welches das Jodsilber auf das Papier niederschlägt. Man legt dieses alsdann mit der überzogenen Seite auf eine Wasserfläche, um das Jodkalium vollständig zu entfernen. Jodirtes Papier für Lichtbilder.

Brooke (1) giebt an, durch Zusatz von wenig Jodkalium zu Bromkalium ein ungewöhnlich empfindliches photographisches Papier erhalten zu haben.

Schönbein (2) theilt mit, dafs Stärkekleister mit frisch argestelltem Jodblei so gemischt, dafs er stark gelb gefärbt erscheint, dem Sonnenlicht ausgesetzt schnell schwarzblau werde, und überhaupt von allen bekannten Substanzen am Empfindlichsten gegen das Licht sei.

Poitevin (3) hat ein Verfahren angegeben, um Daguerre'sche Bilder, Zeichnungen und Kupferstiche auf photographisches Papier zu übertragen. Das Daguerre'sche Bild soll, ehe das Jodsilber durch unterschwefligsaures Natron abgewaschen ist, als negativer Pol in eine Auflösung von Kupfervitriol getaucht werden. Das Kupfer setzt sich nur an den Quecksilbertheilchen, nicht an dem schlechtleitenden Jodsilber ab. Man nimmt dann das letztere weg und trocknet. Giefst man alsdann auf die Platte eine Auflösung von Gallerte und läfst diese eintrocknen, so nimmt man mit dem Gallerteblatt das Kupfer und somit ein negatives Bild ab, welches dann sorgfältig über photographisches Papier gelegt und eine Viertelstunde dem diffusen Licht ausgesetzt werden soll. Das Bild wird dann in Wasser und in unterschwefligsaurem Natron gewaschen und getrocknet. Um eine Zeichnung oder einen Kupferstich wiederzugeben, legt man dieselben auf eine jodirte Platte und setzt dem Lichte, das hierdurch entstehende negative Bild alsdann Quecksilberdämpfen aus, und verfährt nachher, wie im vorigen Falle. Uebertragen von Lichtbildern und Zeichnungen auf photogr. Papier.

(1) Instit. 1848, 66. — (2) Pogg. Ann. LXXIII, 136. — (3) Compt. rend. XXVII, 13; Instit. 1848, 221.

Darstellung gravirter Metallplatten von Zeichnungen und Kupferstichen.

Poitevin (1) hat ferner ein Verfahren erfunden, von Zeichnungen und Kupferstichen erhaben oder vertieft gravirte Platten darzustellen, von welchen dann wieder beliebig Abdrücke genommen werden können. Man setzt den Kupferstich Joddämpfen aus, welche sich nur an die dunkeln Stellen anlegen, durch einen leisen Druck befestigt man das Blatt alsdann auf einer nach Daguerre'scher Art polirten Silberplatte, worauf das Jod zum Silber übertritt, so dafs den Schatten des Kupferstichs Stellen von Silberjodür entsprechen. Man taucht alsdann die Platte als negativen Pol einer schwachen Batterie in eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol, und nimmt sie wieder heraus ehe noch die jodirten Stellen Kupfer annehmen. Die Platte wird sofort abgewaschen, das Jodür mit unterschwefligsaurem Natron weggenommen, die Kupferflächen werden durch Erhitzen bis zum Dunkelbraunwerden oxydirt, die blofsgelegten Silberflächen nach dem Erkalten amalgamirt, worauf man die Platte mit 2 oder 3 geschlagenen Goldblättchen bedeckt und unter Erhitzen das Quecksilber verdampfen läfst. Von den mit Kupferoxyd überzogenen Stellen, an welchen das Gold nicht festhaftet, wird dasselbe mit einer Bürste weggenommen. Darauf löst man das Kupferoxyd in einer Auflösung von salpetersaurem Silber, und setzt das Silber, wie das darunter befindliche Kupfer, der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure aus. Die mit Gold bedeckten Stellen werden nicht angegriffen, man kann auf diese Weise beliebig tief ätzen und erhält eine Platte, von welcher man nach Art der Holzschnitte Abdrücke machen kann.

Um tief gestochene Platten nach Art der Platten für gewöhnliche Kupferstiche zu erhalten, benutzt man eine Platte von vergoldetem Kupfer. Wenn man wie vorher verfährt, nehmen die Lichtstellen Kupfer auf, die Schattenstellen werden von Jod befreit und mit Säure wird dann das Goldamalgam an den Schattenstellen, das Kupferoxyd an den Lichtstellen wegenommen; die letzteren sind nunmehr

(1) Compt. rend. XXVI, 153; Instit. 1848, 46; J. pr. Chem. XLV, 233.

durch das Gold gegen das weitere Einätzen der Säure geschützt und man erhält eine tiefgravirte Zeichnung.

Eigenthümlichkeiten gewisser Dämpfe, zur Erzeugung von Bildern angewandt.

Nièpce de St. Victor (1) hat zwei neue Eigenthümlichkeiten der Joddämpfe entdeckt und sich bestrebt, dieselben auf die Vervielfältigung von Kunstwerken anzuwenden. — Die erste Eigenthümlichkeit besteht darin, dafs die Joddämpfe sich auf den Strichen von Kupferstichen, Zeichnungen und drgl. absetzen, sei es, dafs dieselben aus Druckerschwärze, gummifreier Tinte, Tusche oder Mennige bestehen. Legt man das jodirte Blatt alsdann auf ein Papier, eine Platte von Glas, Porcellan, Elfenbein etc., welche mit einem Stärkeüberzug versehen sind, so drückt sich die Zeichnung in blauer, violetter oder rother Färbung von Jodstärke ab. Am besten taucht man die Zeichnung zuerst in schwach ammoniakalisches Wasser und zieht sie hierauf durch, mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure angesäuertes, Wasser. Nachdem sie getrocknet, setzt man sie den Joddämpfen aus und wiederholt die angegebenen Operationen, legt das Blatt dann auf die mit Stärkekleister überzogene Platte und überzieht das Bild, nachdem es vollkommen trocken geworden, mit einem durchsichtigen Firnifs und bedeckt es mit Glas. Man kann mehrere Abdrücke machen, ohne aufs Neue zu jodiren. — Auch auf Silber und Kupfer läfst sich das Bild übertragen und fixiren. — Eisen, Blei, Zinn, Messing nehmen das Bild gleichfalls auf, doch ist es nicht gelungen, dasselbe zu fixiren. — Die zweite Eigenthümlichkeit der Joddämpfe besteht darin, dafs sie sich vorzugsweise auf die erhabenen Stellen von Reliefplatten ansetzen, so dafs man auch hiervon Abdrücke machen kann. — Chlor besitzt die nämlichen Eigenschaften wie das Jod, doch ist das Bild so schwach, dafs man es auf Silberplatten erst durch Quecksilber, auf Kupfer durch Ammoniakdämpfe sichtbar machen mufs. Brom giebt gar keine Wirkung. — Das aus der langsamen Verbrennung

(1) Ann. ch. phys. [3] XXII, 85; Phil. Mag. [3] XXXII, 206; Sill. Am. J. [2] VI, 258.

Eigenthümlichkeiten gewisser Dämpfe, zur Erzeugung von Bildern angewandt.

des Phosphors entstehende Product verhält sich wie Jod; die aus Salpetersäure aufsteigenden Dämpfe setzen sich vorzugsweise an die hellen Stellen ab, und geben also ein negatives Bild auf Silber- oder Kupferplatten. Gegen Reliefplatten verhalten sich diese Dämpfe dem Jod ähnlich. — Von einem Kupferstich kann man ein negatives Bild auch dadurch erhalten, dafs man ihn den Dämpfen von erwärmtem Chlorkalk aussetzt. — Chevreul (1) hat über die hier angeführte Arbeit einen geistreichen Bericht gegeben.

Lichtbilder auf Glas.

Um Lichtbilder auf Glas zu übertragen, schreibt Niépce (2) vor, zu dem Weifsen von 3 Eiern 12—15 Tropfen Jodkalium zu setzen, dann zu Schaum zu schlagen, aus welchem man das flüssige Albumin ablaufen läfst. Man bringt dieses dann in ein quadratisches Porzellangefäfs, stellt darin die Glasplatte an der einen Wand aufrecht und läfst sie an einem Haken sanft nieder, bis sie in der horizontalen Lage sich ganz mit Albumin bekleidet, welches man dann bei einer Temperatur, nicht höher als 15 bis 20°, trocknen läfst. Man bringt die Platte alsdann in eine Mischung von essigsaurem und salpetersaurem Silber auf die nämliche Art, wie man sie in Albumin tauchte, wascht sie mit destillirtem Wasser und bringt sie in die dunkle Kammer. Man bedient sich der Gallussäure, um das Bild zum Vorschein zu bringen; des Bromkaliums, um es zu fixiren.

Porro (3) theilt eine Notiz mit über ein von Zantedeschi erhaltenes, den Moser'schen analoges Bild, welches mit Kobaltoxyd gefärbte Porzellanplatten auf gegenüberstehenden weifsen Porzellanflächen hervorbrachten. Laurent macht darauf aufmerksam, dafs er schon früher ähnliche Bilder erhalten und die Resultate publicirt habe.

(1) Compt. rend. XXV, 785. — (2) Compt. rend. XXVI, 637; Instit. 1848, 183; J. pr. Chem. XLV, 230. — (3) Compt. rend. XXV, 762. — (4) Compt. rend. XXV, 784.

Von Seguier (1) ist der Gesellschaft für Beförderung der Künste zu Paris, behufs einer Preisvertheilung, vollständiger Bericht über die neueren Fortschritte der Photographie erstattet worden.

Ein Instrument, um die Intensität der chemischen Wirkung des Sonnenlichtes zu messen, wurde 1839 von Jordan construirt und von Hunt verbessert. Ein hohler Cylinder, auf dessen Seitenfläche ein Dreieck, die eine Spitze aufwärts gerichtet, ausgeschnitten ist, dreht sich, dem Gang der Sonne folgend, um seine Axe, welche senkrecht zur Ebene der Ekliptik gestellt ist. Innerhalb desselben dreht sich ein mit photographischem Papier bedeckter Cylinder in entgegengesetztem Sinne. Die Punkte, welche hinter dem dreieckigen Ausschnitte vorübergehen, werden vom Sonnenlichte getroffen, um so kürzere Zeit, je näher sie der Spitze des Dreiecks liegen. Je weiter sich die sichtbare photographische Wirkung gegen die Spitze des Dreiecks erhebt, um so stärker hat das Licht gewirkt. Dieser Apparat ebensowohl, wie der 1840 von J. Herschel construirte, erfordert ein Uhrwerk zu seiner Bewegung, und beide dienen nur, um die mit den Tagesstunden sich ändernde Intensität zu messen. — Claudet (2) hat nun ein von ihm sogenanntes Photographometer construirt, mit Hülfe dessen man nicht nur die Intensität der chemischen Strahlen, sondern auch die relative Empfindlichkeit der nach verschiedenen Methoden zubereiteten Platten und chemischen Papiere messen kann. Die Platte oder das Papier wird am untern Ende einer schiefen Ebene angebracht und mit einem Metallbleche bedeckt, welches mit einer horizontal gerichteten Reihe gleichweiter runder Löcher versehen ist. Diesen entsprechen in einer längs der schiefen Ebene herabgleitenden zweiten Platte Oeffnungen von 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 Millimeter Länge; diese letztere Platte ist in ein schwarzes Photographometer.

(1) Aus Bull. de la soc. d'encour., Avril 1848, 195, in Dingl. pol. J. CVIII, 451. — (2) Phil. Mag. [3] XXXIII, 329; Instit. 1848, 318; Compt. rend. XXVII, 370.

Photographometer. Tuch eingefügt, welches sich mit bewegt, so dafs die Lichtstrahlen auf die zubereitete Platte nur in der Zeit treffen können, während welcher die Oeffnungen der bewegten Platte über die der ruhenden weggehen. Die Wirkungszeiten für die nebeneinander liegenden Oeffnungen verhalten sich begreiflicher Weise ebenfalls wie 1 : 2 : 4 : 8 u. s. w. Bei Anwendung sehr schwacher Lichtquellen, wie z. B. bei Vergleichung der chemischen Wirkung des Mondlichtes mit der des Sonnenlichtes, mufs man die bewegliche Platte mehrmals fallen lassen und das Verhältnifs der Intensitäten danach berechnen. — Um Platten verschiedener Zubereitung vergleichen zu können, mufs man sie nebeneinander legen und zwei bewegliche Platten gleichzeitig herabgleiten lassen, da die Intensität des Lichtes sich mit jeder Minute ändert.

Claudet hat mit Hülfe seines Apparates gefunden, dafs das reine Sonnenlicht das Bromjodsilber schon in $\frac{1}{1000}$ Sekunde für die Quecksilberdämpfe empfänglich macht. Er hält den Apparat geeignet für die Beantwortung folgender Fragen : Welches ist die Wirkung des zusammengesetzten Lichtes, welches die der einzelnen Farbenstrahlen? Welcher Verlust an chemischen Strahlen tritt bei der gewöhnlichen und totalen Reflexion, oder bei der Brechung durch Linsen ein? Welches ist die Intensität der chemischen Strahlen in den verschiedenen Lichtquellen? Welchen Einflufs äufsern die Veränderungen in der Atmosphäre auf die chemischen Strahlen?

Ronalds (1) hat eine Methode photographischer Selbstregistrirung metereologischer und magnetischer Phänomene erfunden.

(1) Sill. Am. J. [2] III, 428.

Magnetismus.

Schon vor mehreren Jahren hat P. W. Häcker, Eisenhändler in Nürnberg, für das Tragungsvermögen hufeisenförmiger Stahlmagnete, wenn sie bis zu dem Grade gesättigt sind, dafs ihre magnetische Kraft durch noch so oftmaliges Abreifsen des Ankers nicht weiter geschwächt werden kann, die aus zahlreichen Versuchen abgeleitete (rein empirische) Formel aufgestellt (1) : Magnetische Tragkraft.

$$(1) \qquad z = a \sqrt[3]{P^2}$$

wo P das Gewicht, z das Tragungsvermögen des Magnets, beides in baierischen Lothen (1 Kilogr. = 1,786 baier. Pfd. = 57,152 baier. Loth), a bei gleichartiger Stahlmasse eine beständige Gröfse vorstellt. Bei guten Magneten kann sich a nach Häcker bis zu log a = 1,6 erheben und erhält sich, wenn störende äufsere Einflüsse vermieden werden, dauernd bei diesem Werthe. Dieser Werth a hängt jedoch sehr von der Beschaffenheit des Stahls, so wie von der Bearbeitung desselben im Feuer und dem Härtegrad, dagegen innerhalb gewisser Gränzen nicht merklich von der Gröfse und Gestalt der Magnete ab. Die Gewichte einer grofsen Anzahl untersuchter Magnete fallen zwischen $\frac{1}{128}$ Loth bis zu 40 Pfund, bei sehr ungleichen Abmessungen der Schenkel, deren Länge bei dem schwersten Magnete 31 Zoll betrug. Innerhalb dieser Grenzen nun scheint es gleichgültig, ob der Querschnitt der Schenkel rund oder viereckig, quadratisch oder länglich ist, ob sie etwas länger oder kürzer sind, ob sie etwas mehr oder weniger von einander abstehen; ja selbst, ob sie aus einem Stücke bestehen oder aus mehreren Lamellen zusammengesetzt sind.

Auch das Tragungsvermögen gerader Magnetstäbe, zwischen $\frac{1}{4}$ Loth bis 81 Loth Gewicht und 2 bis 18 Par. Zoll Länge, soll sich nach derselben Formel berechnen lassen,

(1) Pogg. Ann. LVII, 321.

Magnetische Tragkraft. wenn sie ihre dauernde Sättigungsstufe möglichst vollständig erreicht haben und wenn man dasjenige, was ein Pol zu tragen vermag, doppelt nimmt (1).

Für die Schwingungszeiten gerader Magnetstücke, die in einer wagerechten Ebene schwingen, giebt Häcker (2) das Erfahrungsgesetz :

$$T : t = \sqrt{L}\,\sqrt[3]{F} : \sqrt{l}\,\sqrt[3]{f}$$

wo L und l die Längen, F und f die Querschnittsflächen der Stäbe bedeuten. Indem dann anstatt des Querschnittes das Gewicht dividirt durch die Länge und die Schwingungszeit t eines Stabs von der Länge 1 und dem Gewicht 1 gleich c gesetzt wurde, wurde erhalten :

$$(2) \qquad T = c\,\sqrt[3]{P\sqrt{L}}$$

Die Versuche, aus welchen diese Formel abgeleitet ist, beziehen sich auf Magnetstäbe zwischen 3 bis 22 Zoll Länge bei 1 bis 103 Loth Gewicht. Häcker setzt log c = 0,432; wobei jedoch P wieder in baierischen Lothen und L in Par. Zollen ausgedrückt werden mufs (3).

Die nach dieser Formel innerhalb der erwähnten Grenzen berechneten Schwingungszeiten stimmen so ziemlich mit der Beobachtung, sowohl bei cylindrischen als bei viereckigen Stäben; bei letzteren selbst dann, wenn sie aus mehreren übereinandergelegten, nicht sehr breiten Lamellen bestanden.

Im Verlauf dieser Untersuchungen kam Häcker zu der bemerkenswerthen Beobachtung, dafs bei geraden Magnetstäben, bei beliebiger Stufe der Sättigung, das Product $a c^2$ stets unverändert blieb. Wird nun die erste mit dem Quadrate der zweiten Gleichung multiplicirt, so ergibt sich :

$$(3) \qquad z\,T^2 = ac^2\,\sqrt[3]{P^4\,L}$$

eine Gleichung, mittelst deren, sowie $a c^2$ ein für allemal genau bekannt ist, aus der Schwingungszeit eines geraden

(1) Pogg. Ann. LXII, 366. — (2) Pogg. Ann. LVII, 337. — (3) Pogg. Ann. LXXII, 68.

Magnetstabs (die sich leicht und sehr scharf bestimmen läfst) sein Tragungsvermögen für jede Stufe der Sättigung abgeleitet werden kann. Häcker bestimmte für Nürnberg log $ac^2 = 2{,}464$. Magnetische Tragkraft.

Er bemühte sich auch, die Bedingungen festzustellen, von welchen die Schwingungsdauer solcher Magnete abhängig ist, deren Abmessungen nicht innerhalb der oben erwähnten Grenzen fallen. Da jedoch die von ihm in dieser Beziehung aufgefundenen Resultate weder hinsichtlich ihrer praktischen noch wissenschaftlichen Bedeutung ein gleiches Interesse zu bieten scheinen, so dürfte es genügen, hier nur auf die betreffenden Abhandlungen hinzuweisen (1). Nicht unwichtig ist die Erfahrung, dafs ungehärteter Stahl bleibend etwas mehr als die Hälfte derjenigen magnetischen Kraft annimmt, die dem gehärteten bleibend ertheilt werden kann.

Häcker sagt nichts über die Beschaffenheit der von ihm gewählten Anker, die gleichwohl, wie man aus neueren Versuchen von Dub über das Tragungsvermögen der Electromagnete (2) schliefsen mufs, auch bei den Stahlmagneten nicht ohne sehr bedeutenden, übrigens auch schon von früheren Physikern hervorgehobenen, Einflufs bleiben konnte.

Hinsichtlich des Tragungsvermögens der Electromagnete hatten Jakobi und Lenz (3) den auf Beobachtungen gegründeten Satz aufgestellt : dafs unter übrigens gleichen Umständen die Gröfse der Anziehung (d. h. des wechselseitigen Festhaltens) zweier gerader, cylindrischer Electromagnete oder eines Electromagnets und eines Ankers von weichem Eisen dem Quadrate der Stromstärke proportional sei. Dieses Gesetz, so sehr es das Gepräge der Wahrheit für sich zu haben schien, kann man nach J. Dub's Erfahrungen gleichwohl nur innerhalb sehr enger Grenzen und nur für gewisse Formen der Anker als richtig gelten lassen, während für anders gestaltete Anker ganz andere Ver-

(1) Pogg. Ann. LXXII, 63; LXXIV, 394. — (2) Pogg. Ann. LXXIV, 465. — (3) Pogg. Ann. XLVII, 403.

Magnetische Tragkraft. hältnisse hervortreten. Ueberhaupt zeigt Dub durch sehr zahlreiche Versuche mit Ankern von sehr verschiedenen Abmessungen angestellt, dafs dieselben auf die Gröfse des Tragungsvermögens einen weit gröfseren Einflufs haben, als man bisher vermuthete. Nicht nur die Gewichtsmasse des Ankers, sondern auch seine Längenausdehnung, sowie die Gröfse der Fläche, womit er den Magnet berührt, kommen dabei als wesentlich in Betracht. Ueber die Gesetze dieser Abhängigkeit erhält man aus Dub's Arbeit keine Aufschlüsse, so dafs es also bis jetzt nicht möglich ist, über die zweckmäfsigste Gestalt und Gröfse der Anker irgend allgemeine Bestimmungen zu geben.

Von Barral (1) wurden einige Versuche über denselben Gegenstand mitgetheilt, wonach die Anziehung mit dem Gewichte des Ankers zunimmt, und ein Maximum erreicht, wenn Electromagnet und Anker gleiches Gewicht besitzen. Die weit umfangreicheren und ausführlicher beschriebenen Versuchsreihen Dub's stimmen mit dieser Angabe nur in soweit überein, dafs für einen gegebenen Electromagneten und gegebenen Durchmesser des Ankers eine gewisse Gröfse der Tragkraft nicht überschritten werden kann. Diese Grenze scheint jedoch mehr von der Länge als von dem Gewichte abhängig zu sein, und um so schneller erreicht zu werden, je gröfser die Stromstärke ist.

Barral hat auch das Gesetz der Abnahme der Tragkraft bei zunehmender Entfernung der einander anziehenden Flächen untersucht, und gibt dafür den Ausdruck $y = \frac{A}{B + C^x}$, worin y die Stärke der Anziehung in Kilogrammen, x die Entfernung in Millimetern bedeutet. A, B und C sind Constanten, abhängig von der Stromstärke, sowie von dem Gewicht und der Form der Electromagnete und ihrer Anker. A soll gröfser als 1, B ein Bruch sein und C zwischen 1 und 2 liegen. Dafs die Wahrheit des ausgesprochenen Gesetzes bei so unbestimmten Angaben

(1) Compt. rend. XXV, 757.

noch sehr der Bestätigung bedarf, braucht kaum erwähnt zu werden.

Ueber die Vertheilung des Magnetismus in regelmäfsig magnetisirten Stahl- und Eisenstäben hat van Rees in Utrecht eine werthvolle theoretische Untersuchung bekannt gemacht (1). Die Grundlage, von welcher er ausging, bildet die gegenwärtig wohl von allen Physikern angenommene Hypothese, dafs jeder regelmäfsige Magnet aus Reihen magnetisch polarer Theilchen bestehe, welche einander ihre ungleichnamigen Pole zukehren. Diese Annahme, verbunden mit der Vorstellung, dafs die Wirkung eines jeden magnetischen Theilchens auf die Ferne oder nach Aufsen der Gröfse seines magnetischen Momentes proportional sei, oder, was dasselbe sagt, im zusammengesetzten Verhältnifs der Menge getrennter magnetischer Flüssigkeiten und ihrer Scheidungsweite (dem Abstande ihrer Pole von einander) stehe, — leitete ihn in strenger Schlufsfolge zu dem Satze, dafs die Menge (y) freier magnetischer Flüssigkeit, vertheilt um eine Scheibe deren Dicke der Längeneinheit gleich ist und die man sich durch zwei auf die magnetische Axe senkrechte Ebnen in beliebigem Abstande (x) von der Mitte des Stabs abgegrenzt denkt, gleich sei *dem Differenzialquotienten* $\left(\frac{dz}{dx}\right)$ *des magnetischen Momentes* (z) *an dieser Stelle, betrachtet als Function des Abstandes* x.

Vertheilungs-Gesetz des Magnetismus in Magnetstäben.

Indem er dann für y den von Biot (2) nach den bekannten Beobachtungen Coulombs über die Vertheilung des freien Magnetismus auf Stahldrähten berechneten algebraischen Ausdruck setzte (der jedoch, um zu diesem besonderen Zwecke zu passen, anstatt auf das Ende, auf die Mitte des Magnetstabs bezogen werden mufste), gelangte er durch Integriren zu der Gleichung $z = a - b(\mu^x + \mu^{-x})$, die, wenn der Abstand x und das Moment z als Coordinaten einer Curve betrachtet werden, der Kettenlinie an-

(1) Pogg. Ann. LXX, 1. — (2) Traité de physique III, 70.

Vertheilungs-Gesetz des Magnetismus in Magnetstäben.

gehört. Die drei Constanten a, b und μ müssen für jeden Magneten besonders bestimmt werden.

Man darf erwarten, dafs dieses zunächst von dem Verhalten der Stahlmagnete abgeleitete Gesetz auch für Electromagnete, die von Drahtwindungen ihrer ganzen Länge nach und gleichmäfsig umgeben sind, Geltung habe, indem der den Eisenstab umkreisende Strom an allen Punkten des ersteren ein und dieselbe magnetisirende Kraft ausübt, und, so lange er anhält, die dem weichen Eisen abgehende Coercitivkraft ersetzt.

Nun ist die Vertheilung des Magnetismus in Electromagneten schon vor mehreren Jahren auf experimentellem Wege von Lenz und Jakobi (1) bestimmt worden. Sie schoben eine ganz schmale Inductionsrolle, deren Drähte zu einem feinen Galvanometer führten, nach und nach über verschiedene Stellen des Electromagnets, und indem sie einen galvanischen Strom von stets gleicher Stärke durch die electromagnetische Spirale sendeten, wurde an jeder Stelle die Wirkung gemessen, welche dieser Theil des Magnets auf die Drahtwindungen der darüber befindlichen Inductionsrolle ausübte. Die Stärke des erregten Inductionsstroms wurde dem Sinus des halben Ablenkungswinkels der Galvanometernadel gleichgesetzt, und als proportionaler Ausdruck für die Menge des an der betreffenden Stelle des Magnets zerlegten Fluidums betrachtet. Aus den so erhaltenen Werthen zogen die genannten Physiker die Folgerung : dafs der Magnetismus unter dem Einflusse des Stroms sich am stärksten in der Mitte eines Eisencylinders entwickle, also gerade da, wo der freie Magnetismus Null ist, und dafs von hier aus nach beiden Seiten hin die Abnahme der magnetischen Ausscheidung nach einem Gesetze vor sich gehe, welches dem der Biegung der Parabel entspreche.

Van Rees bemerkt, dafs Lenz und Jakobi nach ihrer Versuchsmethode nicht eigentlich die Menge, sondern

(1) Pogg. Ann. LXI, 271. 448.

Vertheilungs-Gesetz des Magnetismus in Magnetstäben.

das Moment des an verschiedenen Stellen zerlegten magnetischen Fluidums gemessen haben; indem ja die Stärke der Induction im zusammengesetzten Verhältnisse steht zu der Menge getrennter, ungleichartiger magnetischer Flüssigkeiten und dem Weg, den sie zurücklegen müssen, um sich im Augenblicke des Oeffnens der galvanischen Kette wieder zu vereinigen. Diese Versuche lassen sich daher als Prüfstein des von van Rees aufgefundenen Gesetzes benutzen. Letzterer hat sie zu diesem Zwecke von Neuem und nach seiner Formel berechnet und findet, dafs sie sich derselben wirklich noch besser anschmiegen, als der von jenen Physikern gegebenen parabolischen (1).

Um die Richtigkeit des Gesetzes aber auch an Stahlmagneten prüfen zu können, hat van Rees selbst Versuche angestellt (2). Er benutzte dazu, wie Lenz und Jakobi, eine schmale Inductionsrolle, welche auf die magnetisirten Stahlstäbe aufgeschoben sich dem Umfange derselben thunlichst nahe anschlofs. Sie wurde zuerst von der Mitte aus, dann aus verschiedenen Abständen von der Mitte abgeschoben, und der jedesmal dadurch erzeugte momentane Strom mit dem Galvanometer gemessen. Seine Stärke, dem Sinus des halben Ablenkungswinkels gleichgesetzt, mufste der Menge des freien Magnetismus proportional sein, welche zwischen dem Ende des Stabs und der Stelle (x), von welcher die Bewegung begann, eingeschlossen ist, und wird als proportionaler Ausdruck des magnetischen Momentes an der Stelle x genommen.

Versuche dieser Art wurden mit viereckigen und cylindrischen Magnetstäben ausgeführt. Die Resultate zeigten im Allgemeinen eine befriedigende Uebereinstimmung mit dem theoretischen Gesetze. Nur die letzten Beobachtungen einer jeden Reihe, nämlich die durch Abziehen der Inductionsrolle vom Ende eines jeden Stabs erhaltenen Stromstärken, fallen stets etwas geringer aus als die Resultate der Rechnung. Aus diesem Grunde wagt van Rees noch

(1) Pogg. Ann. LXX, 20. — (2) Pogg. Ann. LXXIV, 213.

Vertheilungs-Gesetz des Magnetismus in Magnetstäben.

nicht, das von ihm aufgestellte Gesetz als ganz erwiesen zu betrachten. Die bemerkten Abweichungen können nun allerdings nicht zufällig sein, da sie die Grenzen der Beobachtungsfehler zum Theile weit überschreiten und überdiefs auch bei den Versuchsreihen der Petersburger Physiker wahrnehmbar sind. Sie scheinen jedoch nur eine Folge inducirender Seitenwirkungen zu sein, die bei der gewählten Versuchsmethode nicht ganz zu vermeiden waren, und offenbar am Ende des Stabs, wo sich ihr Einflufs nur von einer Seite äufsern konnte, eine verhältnifsmäfsige Verringerung der Wirkung herbeiführen mufsten. Gewifs in Folge ähnlicher Einflüsse, wurden immer etwas zu grofse Stromstärken erhalten, wenn die Rolle von den in der Nähe der Magnetpole liegenden Stellen abgeschoben wurde.

Van Rees setzte, wie oben bemerkt, die Stärke des momentanen Stroms nach dem Vorgange von Lenz und Jakobi dem Sinus des halben Ablenkungswinkels proportional. Man könnte aber gegen die Gültigkeit dieses Verfahrens den Einwurf erheben, dafs der von der Galvanometernadel beschriebene erste Ablenkungsbogen durch die Gegenwart desjenigen Inductionsstroms, welchen ihre eigne Bewegung in den Drahtwindungen erregt, nicht zu seiner ganzen, theoretisch vorausgesetzten Gröfse gelangen könne; ein Einwurf, der *a priori* sich nicht leicht entscheiden läfst. Van Rees hat ihn aber durch eine Reihe Versuche beseitigt, indem er für eine gegebene Gröfse der durch Induction bewirkten electrometorischen Kraft, bei ebenfalls bekanntem aber wechselndem Leitungswiderstande, die beobachteten Ablenkungen mit den berechneten verglich, und beide stets einander gleich fand.

Die experimentelle Bewährung des von van Rees aufgestellten Gesetzes giebt zugleich eine umfassende Bestätigung des Biot'schen Gesetzes über die Vertheilung des freien Magnetismus, welches ja von dem ersteren die Grundlage bildet. Die Formel $y = A\,(\mu^x - \mu^{2l-x})$, oder wenn man von der Mitte des Magnets ausgeht: $y = -A\,\mu^l\,(\mu^x - \mu^{-x})$,

wenn auch ursprünglich nur für magnetisirte Stahldrähte geltend, kann mit gleichem Rechte gebraucht werden, um die Vertheilung des freien Magnetismus auf geraden Magnetstäben jeder Art zu berechnen.

Ueber den Einflufs, welchen die Magnetisirung auf die Gestalt der Eisenstäbe äufsert, liegen Versuche des thätigen englischen Physikers Joule (1) vor. Er hat gefunden, dafs Stäbe, insbesondere von sehr weichem Eisen, im Augenblicke der Magnetisirung sich verlängern, ohne jedoch ihr Volum zu ändern, so dafs demnach eine gleichzeitige verhältnifsmäfsige Verminderung des Querschnittes eintreten mufs. Während des Erlöschens des Magnetismus (z. B. durch Aufhören des erzeugenden Stroms) gehen die Stäbe nicht ganz oder doch nur sehr langsam zur früheren Länge zurück. Aus dieser Gestaltsveränderung würde sich das bekannte Ertönen der Eisenstäbe im Augenblicke des Eintritts des Stroms in die Windungen erklären. — Joule setzt die Verlängerung sehr weicher Stäbe dem Quadrate der magnetischen Intensität proportional. Bei hartem und gespanntem Eisen, sowie bei Stahlstäben ist die Verlängerung unregelmäfsig, und geht sogar bei sehr starker, z. B. durch angehängte Gewichte bewirkter, Spannung in eine Verkürzung über. Gestalts-Veränderung durch Magnetisirung.

Ueber die mittlere Horizontalintensität des Erdmagnetismus hat Lamont (2) mehrere, theils von Langberg, theils von Ångström, theils von ihm selbst ausgeführte Bestimmungen zusammengestellt. Sie sind der besseren Vergleichung willen sämmtlich auf den ersten Januar 1845 reducirt. Es ist hiernach die mittlere Horizontalintensität in: Erd-Magnetismus.

(1) Phil. Mag. [3] XXX, 76. 225; im Ausz. Arch. ph. nat. IV, 398; V, 51. — (2) Pogg. Ann. LXX, 150.

Erd-Magnetismus.

Name des Ortes.	Bestimmungen von		
	Langberg.	Ångström.	Lamont.
Kopenhagen . .	1,6545	1,6548	—
Altona	—	1,7262	—
Utrecht	—	—	1,7278
Leiden	—	—	1,7234
Cork	1,6486	—	—
London, Greenwich	1,7191	—	1,7250
Woolwich		—	1,7197
Göttingen . . .	—	1,7849	—
Dresden	1,8377	—	—
Brüssel	1,7710	1,7664	1,7662
Aachen	—	—	1,7810
Bonn	1,8001	1,7926	1,7941
Prag	1,8740	—	—
Mannheim . . .	—	—	1,8568
Paris	1,8372	1,8355	—
Stuttgart	—	1,8969	1,8870
Tübingen . . .	1,9048	1,9011	1,9034
Strafsburg . . .	—	1,8909	—
Augsburg . . .	—	1,9299	—
Ulm	—	1,9186	—
Wien	1,9731	—	—
München	1,9386	—	—
Bern	1,9625	—	—
Genf	1,9837	—	—
Roveredo . . .	2,0317	—	—
Mailand	2,0345	—	—
Venedig	2,0674	—	—

Die magnetische Deklination findet Lamont, ebenfalls auf den ersten Januar 1845 reducirt, in :

Tübingen	17° 50,'0	Brüssel	21° 15,'1	Leiden	20° 47,'3
Mannheim	18° 12,'8	Utrecht	20° 19,'0	London, Greenwich	23° 3,'9

Aus vergleichenden Versuchen über die Schwingungszeit eines Magnetstabs im leeren Raume und in Luft von verschiedener Dichtigkeit, welche Lamont gemeinschaftlich mit Kuhn angestellt hat, scheint hervorzugehen, dafs die durch die Luft veranlafste Verzögerung so grofs ist, wie wenn die träge Masse des Magnets um die Luftmasse vermehrt sei, welche die Oberfläche des schwingenden Körpers bis zu 4 Millimeter Abstand rings umgiebt (1).

(1) Pogg. Ann. LXXI, 124.

Diamagnetismus. Drehung der Polarisationsebene durch den Electromagneten.

Matthiessen (1) hat unter einer grofsen Menge von Glassorten 23 gefunden, welche zwischen den Polen des Electromagneten die Polarisationsebene stärker drehen, als das Faraday'sche schwere Glas. Namentlich die Bleisilikate zeichnen sich aus. M. hat den Einflufs der Stärke des Electromagneten, des Abstands der Pole, der Neigung der Magnetaxen, der Dicke der Gläser, ihrer Härtung, der Vervielfältigung der Oberflächen einer Untersuchung unterworfen, und ein Verzeichnifs seiner wirksamsten Gläser mitgetheilt (2).

Bertin (3) hat in einer Arbeit über die Drehung der Polarisationsebene durch den Electromagneten oder die Drahtrolle zuerst das Gesetz, »dafs die Drehung immer gleiche Richtung hat, wie der die Magnetisirung erzeugende Strom, oder auch wie die Ströme, welche nach Ampère in einem Stücke weichen Eisens, das an die Stelle der angewandten Substanz versetzt worden, unter der Wirkung des Electromagneten würden erregt werden«, unter verschiedenen Umständen bestätigt. — Er giebt bei dieser Gelegenheit an, dafs man starke Drehungen erhalten könne, wenn man mehrere Gläser in die Zwischenräume einer Reihe von Rollen einschalte, welche nach einer Axe centrirt, den Strom in gleicher Richtung leiten. Eine sehr bequeme Art, die Versuche über Drehung der Polarisationsebene durch einen Pol des Electromagneten anzustellen, besteht darin, dafs man den Nörrenberg'schen Polarisationsapparat auf die horizontale Polfläche eines kräftigen Electromagneten aufstellt, die polarisirende Substanz auf den untern belegten Spiegel und eine Soleil'sche Platte von zwei Drehungen auf das Tischchen, welches für die Krystalle bestimmt ist, auflegt. Die Drehung wird hier verdoppelt,

(1) Compt. rend. XXIV, 969; XXV, 200; Pogg. Ann. LXXIII, 65. 71; Arch. ph. nat. V, 126. — (2) Compt. rend. XXV, 173; Pogg. Ann. LXXIII, 77. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 5; Pogg. Ann. LXXV, 420; im Ausz. Compt. rend. XXVI, 216; Instit. 1848, 53; Pogg. Ann. LXXIV, 143.

Drehung der Polarisationsebene durch den Electromagneten.

weil das Licht die polarisirende Substanz zweimal durchläuft. Ein Glas von 48^{mm} Dicke gab eine Drehung von 21°. — Diese Vorrichtung ist nebenbei geeignet, die Wirkung des Magneten auf Quarzplatten zu zeigen, weil die eigenthümliche Drehung dieser Substanz durch zwei entgegengesetzte Effecte compensirt ist.

Die Stärke der Drehung hängt, eine bestimmte Stromstärke vorausgesetzt, ab von der Natur der Substanz, von der Dicke der angewandten Schicht und von dem Abstand der Pole. Bertin fand, dafs, wenn man nur einen Pol auf ein Flintglas von 39^{mm} Dicke wirken und dessen Abstand in arithmetischer Reihe wachsen läfst, die Drehungen der Polarisationsebene in geometrischer Reihe abnehmen. Ist demnach A die Drehung, welche das Flintgas im Contact mit dem Pole erzeugt, A r die Drehung in 1^{mm} Abstand, so ist die Drehung y in x^{mm} Abstand $y = Ar^x$; bezeichnet sodann c die Drehung, welche eine Schicht von 1^{mm} Dicke im Contact mit dem Pole hervorbringt, so hat man für einen Körper von e^{mm} Dicke

$$A = c\,\frac{1-r^e}{1-r} \text{ also } y = c\left(\frac{1-r^e}{1-r}\right) r^x$$

Die Wirkung zweier Pole, welche einen Abstand d haben, und zwischen welchen sich ein wirksamer Körper von der Dicke e befindet, ist hiernach ausgedrückt durch

$$z = c\left(\frac{1-r^e}{1-r}\right)\left(r^x + r^{d-e-x}\right)$$

Sind z, z′, z″ die Drehungen, wenn der Abstand desselben Glases x, $x+\alpha$, $x+2\alpha$, so ist $\frac{z+z''}{z'} = r^\alpha + r^{-\alpha}$ eine constante Gröfse. Diese Consequenz, sowie einige andere, welche Bertin aus den Formeln gezogen, werden durch die Beobachtung auf das Befriedigendste bestätigt. Die Gröfse c variirt mit der Intensität des Magnetismus bei allen Körpern nach dem nämlichen Gesetze; so dafs die Verhältnisse der Werthe von c nur von der Natur der Substanzen abhängen. Bertin schlägt vor, c den *Coëfficienten der magnetischen Polarisation* zu nennen, und hat ihn für

die folgenden Substanzen bestimmt, indem er ihn für das Faraday'sche Flintglas = 1 annahm : Drehung der Polarisationsebene durch den Electro-Magneten.

Guinand's Flintglas	0,87	Phosphorchlorür	0,51
Matthiessen's Flintglas	0,83	Gelöstes Chlorzink	0,55
Sehr dichtes Flintglas	0,56	Gelöstes Chlorcalcium	0,45
Gemeines Flintglas	0,53	Wasser	0,25
Zinnchlorid	0,77	Gewöhnl. Alkohol (36° B.)	0,18
Schwefelkohlenstoff	0,74	Aether	0,15

Drehung der Polarisationsebene in comprimirten Körpern durch den Magnetismus.

Matteucci (1) hat gefunden, dafs, wenn man polarisirtes Licht durch Kronglas, Flintglas und Faraday's schweres Glas gehen läfst und den Soleil'schen Quarzapparat, welcher die Lage der Polarisationsebene angiebt, auf Null stellt, jene Körper alsdann zusammenprefst, die Polarisationsebene gedreht wird. Läfst man dann einen Electromagneten einwirken, so ist die Drehung der Polarisationsebene bedeutender im Sinne der durch Compression erzeugten Drehung, als im entgegengesetzten, während vor der Compression die Drehung beim Stromwechsel rechts und links gleich war. — Matteucci fand ferner, dafs die Drehung der Polarisationsebene durch den Magneten bei höherer Temperatur bedeutend zunimmt, bei der Siedetemperatur des Oeles z. B. doppelt so grofs ist, als bei gewöhnlicher Temperatur.

Wirkung des Magnetismus auf die strahlende Wärme.

Wartmann (2) hat auf folgende Weise die Einwirkung des Magnetismus auf die Polarisationsebene der strahlenden Wärme dargethan. Ein Bündel Wärmestrahlen von einer Locatelli'schen Lampe wird durch eine Glimmersäule polarisirt, geht dann durch einen Steinsalzcylinder und sodann durch eine zweite Glimmersäule, deren Polarisationsebene senkrecht auf derjenigen der ersten Säule steht. Da die Polarisation immer unvollständig ist, so bringt das Wärmebüschel auf einer Thermosäule immer noch Wirkung hervor; diese steigert sich aber, sobald ein Electromagnet in Thätigkeit tritt, dessen Pole das Steinsalz berühren, oder der Strom in einer Drahtrolle, welche das Steinsalz um-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 354. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 573.

Wirkung des Magnetismus auf die strahlende Wärme.

schliefst, zum Beweise, dafs die Polarisationsebene gedreht worden. Die Wirkungen sind zwar gering, Wartmann hält sie jedoch für unzweideutig.

Von Airy (1) ist eine Abhandlung erschienen über die Gleichungen für das unter der Wirkung des Magnetismus stehende Licht.

Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie.

Es ist bekannt, wie die vereinzelten Beobachtungen einer Abstofsung des Wismuths durch die Magnetpole von Brugmans (2) und le Baillif (3), sowie die von J. Seebeck, dafs das Wismuth zwischen den Polen eine zur Polaraxe senkrechte oder *äquatoriale* Richtung annimmt, durch eine umfassende Arbeit Faraday's (4) als Aeufserungen einer allgemein verbreiteten Naturkraft, wonach alle Körper von dem Magneten entweder angezogen oder abgestofsen werden, erkannt wurden. Zu den ersteren oder den magnetischen Körpern, deren Hauptrepräsentant das Eisen ist, gehören nach Faraday Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom, Cer, Titan, Palladium, Platin, Osmium, Aluminium, sowie alle natürlichen und künstlichen Verbindungen dieser Metalle. Schwach magnetisch zeigten sich noch Papier, Siegellack, Tusche, Porcellan, Asbest, Flufsspath, Mennige, Zinnober, Bleisuperoxyd, Zinkvitriol, Turmalin, Graphit, Schellack und Holzkohle. Zu den Körpern der zweiten Gruppe, welche Faraday *diamagnetische* genannt hat, gehören: Wismuth, Antimon, Zink, Zinn, Kadmium, Natrium, Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer, Gold, Arsen, Uran, Rhodium, Iridium, Wolfram und viele Verbindungen dieser Körper; ferner Alaun, Salmiak, Soda, Kalkspath, Weinsteinsäure, Citronensäure, Wasser, Alkohol, Aether, Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Jod, Phosphor, Schwefel, Harz, Wachs, Olivenöl, Terpenthinöl, Kautschuck, Zucker, Stärke, Gummi, Holz, Elfenbein.

(1) Phil. Mag. [3] XXVIII, 469; Pogg. Ann. LXX, 272. — (2) Pogg. Ann. X, 293. — (3) Pogg. Ann. X, 507. — (4) Phil. Trans. 1846, 41; Phil. Mag. [3] XXVIII, 455; Pogg. Ann. LXX, 24.

Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie.

Plücker (1) hat auf einige Phänomene aufmerksam gemacht, welche auf der magnetischen oder diamagnetischen Eigenschaft tropfbarer Flüssigkeiten beruhen. War der Abstand der beiden Halbanker des Electromagneten 2,5^{mm} und wurde ein Uhrglas, aus einer Kugel von 36^{mm} Halbmesser geschnitten, so weit mit Eisenchloridlösung gefüllt, dafs der Umfang derselben einen Kreis von 35^{mm} bildete, und alsdann auf die Halbanker aufgesetzt, so dafs es dieselben in ihren äufsersten Punkten berührte, so erschien die Flüssigkeit nach Schliefsung der Kette, von oben gesehen, von einer Ellipse begrenzt. Die grofse Axe, 40^{mm} lang, fiel in die Aequatorialebene, die kleine, 25^{mm} lang, in die Magnetaxe. In der Mitte wurde die Flüssigkeit um mehr als 1^{mm} gehoben, so dafs sie in der Aequatorialebene einen Bergrücken bildete. Wurde der Abstand der Pole bis auf 8^{mm} vergröfsert, so verwandelte sich die elliptische Form in eine ovale, deren längste Axe bei 15^{mm} und noch deutlicher bei 23^{mm} Abstand in die Axenrichtung fiel. Lösungen von Eisenchlorür, Eisenvitriol und salpetersaurem Nickeloxyd zeigten ähnliche, jedoch schwächere Wirkungen. Enthielt das Uhrglas diamagnetische Flüssigkeit, so sah man dieselbe in der axialen Richtung sich ausdehnen, in der äquatorialen sich zusammenziehen und in dieser letzteren Ebene ein Thal bilden. Plücker ist der Ansicht, dafs man auf die hier beschriebenen Beobachtungen eine Methode gründen könne, nicht nur um die kleinste Spur von Magnetismus oder Diamagnetismus zu entdecken, sondern auch um die Stärke beider zu messen. Er schlägt hierzu den folgenden Apparat vor. Ein oben offener parallelepipedischer Kasten von dünnem Messingblech wird zwischen die senkrechten Polflächen der Halbanker eingeschoben. An dem unteren Theile einer derjenigen Seitenflächen, welche zur Aequatorialebene senkrecht stehen, ist eine Glasröhre eingekittet, welche nach aufsen allmälig ansteigt. Füllt man den Kasten zum Theil mit einer diamagnetischen

(1) Pogg. Ann. LXX, 567.

Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie.

oder magnetischen Flüssigkeit, so sieht man beim Schliefsen der Kette das Niveau in der Glasröhre im ersten Falle ansteigen, im zweiten aber sinken.

Werden die Versuche über die Richtung, welche Körper zwischen den Magnetpolen annehmen, nicht im luftleeren Raume angestellt, so erhält man nur relative Resultate, d. h. auch ein magnetischer Körper kann sich äquatorial, ein diamagnetischer axial stellen, wenn ihnen die genannten Eigenschaften in geringerem Mafse zukommen, als dem umgebenden Mittel. Man mag sich nur der Beobachtungen Faraday's erinnern, wonach eine Eisenvitriollösung, in eine Glasröhre eingeschlossen und in eine verdünntere Lösung getaucht, sich axial, in einer concentrirteren aber äquatorial stellt. Das magnetische Verhalten der Gase mufs durchaus unter diesem Gesichtspunkte aufgefafst werden, wenn man die Versuche nicht im Vacuum anstellen kann. — Eine unvortheilhafte Beobachtungsmethode hatte Faraday (1) zwar anfangs verhindert, den Magnetismus und Diamagnetismus der Gase zu erkennen; er glaubte dieselben auf den Nullpunkt der magnetischen Skale setzen zu müssen. Die auffallenden Erscheinungen jedoch, welche die Flamme zwischen den Magnetpolen darbietet, und welche von Bancalari entdeckt und von Zantedeschi (2) und Faraday bestätigt und im Einzelnen weiter verfolgt wurden, veranlafsten den englischen Naturforscher zu einer neuen Untersuchung, in welcher sich das diamagnetische oder auch magnetische Verhalten der Gase unzweideutig herausstellte (3), welche überdies im Wesentlichen von Plücker (4) bestätigt wurde. Faraday liefs die Gase aus einem gebogenen Rohr in der Mitte zwischen den Polflächen ausströmen, aufwärts, wenn sie leichter, abwärts, wenn sie schwerer als die atmosphä-

(1) Pogg. Ann. LXX, 39. — (2) Pogg. Ann. LXX, 286; Phil. Mag. [3] XXXI, 421; Instit. 1848, 8. — (3) Phil. Mag. [3] XXXI, 401; Pogg. Ann. LXXIII, 276; Instit. 1848, 13. 24. — (4) Pogg. Ann. LXXIII, 571. 579.

rische Luft waren. In dem Ausflufsrohre befand sich etwas Fliefspapier mit Salzsäure befeuchtet; drei beiderseits offene Auffangröhren in der Aequatorialebene, die eine senkrecht dem Gasstrom gerade gegenüber, die beiden andern links und rechts von der Axenlinie und etwas geneigt aufgestellt, alle drei mit Stückchen Fliefspapier versehen, welches in Ammoniakflüssigkeit getaucht war, dienten dazu, die Richtung zu erkennen, welche der Gasstrom nahm. Schirmende Wände von Glas umgaben das Feld der Beobachtung, um falsche Bewegungen zu verhüten. Ein aufwärts gesendeter Strom von Stickstoffgas z. B. ging direkt durch die axiale Linie in die darüber gesetzte Fangröhre. Wurde der Magnet in Thätigkeit gesetzt, so erschienen Theile des Gasstroms auch in den Seitenröhren. Ging der Strom anfangs etwas seitwärts der axialen Linie, so wurde er durch die magnetische Action ganz in die zunächst liegende seitliche Röhre gedrängt, indem er in äquatorialer Richtung abgestofsen wurde und sich also in atmosphärischer Luft diamagnetisch verhielt. Das nämliche Verhalten zeigten Wasserstoffgas, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, salpetrigsaures Gas, ölbildendes Gas, Steinkohlengas, schwefligsaures, salzsaures, jodwasserstoffsaures Gas, Fluorkieselgas, Quecksilberdampf, Wasserdampf, Ammoniak, Chlor, Jod und Brom. — Ein Sauerstoffstrom, der in der Luft zwischen den Polen abwärts ging, wurde unter dem Einflufs des Magneten der Axenlinie genähert; Sauerstoff verhält sich also in atmosphärischer Luft magnetisch. In seinen Verbindungen mit Stickstoff scheint diese Eigenschaft noch wirksam zu sein, indem dieselben schwächer diamagnetisch zu sein scheinen als reines Stickstoffgas. Indem Faraday die den Gasstrom umgebende Luft durch andere Gase ersetzte, fand er, dafs in Kohlensäure sich atmosphärische Luft, Sauerstoff und Stickstoffoxyd magnetisch, dagegen Stickstoff, Wasserstoff, Steinkohlengas, ölbildendes Gas, Salzsäure, Ammoniak, Kohlenoxyd und Stickstoffoxydul diamagnetisch verhalten. Im Steinkohlengas war

Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie.

Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie.

Luft, Sauerstoff und selbst Stickstoff magnetisch, im Wasserstoff sind Luft und Sauerstoff magnetisch, die übrigen Gase diamagnetisch.

Faraday erkannte, indem er an der Mündung der Ausflufsröhre einen schraubenförmigen Platindraht anbrachte, welcher durch den electrischen Strom beliebig erhitzt werden konnte, dafs durch Erhöhung der Temperatur der Diamagnetismus der Gase gesteigert werden kann. Immer verhielt sich der heifse Strom in dem kälteren gleichartigen Mittel entschieden diamagnetisch. Aus dieser einzigen Thatsache erklären sich alle die von Zantedeschi, Faraday und Plücker an Flammen beobachteten und mannigfach variirten Erscheinungen. Steht die Flamme neben der axialen Linie, so wird sie durch den Magnetismus äquatorial fortgetrieben, in der Mitte zwischen beiden Polflächen wird die Flamme um so mehr zusammengeprefst, je mehr man jene Flächen einander nähert. Sie breitet sich in Form eines Fischschwanzes aus und theilt sich zuletzt gabelförmig. Die Flamme dient nur dazu, das diamagnetische Verhalten des heifsen Stromes sichtbar zu machen. An dem Rauchstrom eines glimmenden Wachsstocks, eines Räucherkerzchens oder einer Terpenthinölflamme beobachtet man dieselben Erscheinungen in noch gröfserer Regelmäfsigkeit. — Gelegentlich seiner Untersuchung über den Diamagnetismus der Gase beschreibt Plücker (1) einen Versuch, welcher ihm zu beweisen scheint, dafs die Luft in der Nähe der Magnetpole durch die abstofsende Kraft derselben verdünnt werde. Er brachte zwischen die Pole ein Gefäfs von Messingblech, welches sich an die Polflächen dicht anschlofs, so dafs der Raum zwischen denselben vollkommen ausgefüllt wurde. Das Gefäfs war überall luftdicht verschlossen, nur in der Mitte einer der beiden Seitenflächen war eine Glasröhre von 1^{mm} Durchmesser in horizontaler Richtung eingelassen. Durch einen in dieselbe gebrachten Alkoholtropfen aber war die innere

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 579.

Luft gegen die äufsere abgeschlossen. Wurde der Magnetismus durch 12 Grove'sche Elemente hervorgerufen, so bewegte sich in demselben Augenblick der Alkoholtropfen 3mm weit nach der Oeffnung der Glasröhre hin, und er kehrte eben so rasch in die frühere Lage zurück, wenn die Kette geöffnet wurde. Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie.

Plücker (1) hat eine ihm eigenthümliche Methode angewendet, welche sowohl die Vergleichung der, gleichen Gewichtsmengen verschiedener Körper inwohnenden, magnetischen oder diamagnetischen Kräfte, als auch die Beobachtung der Veränderung dieser Kräfte mit wechselnder Temperatur gestattet. Ein Uhrglas wird mit der zu prüfenden Substanz gefüllt, mit einer aufgeschliffenen Glasplatte abgestrichen und verschlossen. Es wird in einen dünnen Ring von Messing eingesetzt, welcher an der einen Seite einer Wage hängt, an welcher sich aufser der Axe des Wagbalkens kein Eisen befindet. Das Uhrglas berührt die beiden abgerundeten Enden der Halbanker eines Electromagneten, jeden in einem einzigen Punkte. Ist es mit einer magnetischen Substanz gefüllt, so wird es nach Erregung des Magnetismus angezogen, legt man alsdann in die an dem andern Ende des Wagbalkens aufgehängte Schale feinen Sand oder Papier in kleinen Stückchen auf, bis das Uhrglas von den Halbankern abgerissen wird, so ist das Gewicht der zugelegten Masse das Mafs für die jedesmalige magnetische Kraft. Das Uhrglas sammt dem Messingringe bildet für sich ein magnetisches System, welches auch dann noch, wiewohl in schwächerem Mafse, angezogen wird, wenn es mit einer diamagnetischen Substanz gefüllt ist. Die Abnahme der Anziehung giebt in einem solchen Falle das Mafs des Diamagnetismus der eingefüllten Substanz. — Die magnetischen und diamagnetischen Körper wurden in das Uhrglas entweder in Lösungen, oder in Pulverform mit Schweineschmalz zu einer homogenen Masse gemischt, eingefüllt. Man konnte auf

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 321; LXXV, 177; Arch. ph. nat. IX, 308.

Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie. diese Weise das Verhältnifs der magnetischen Kräfte für gleiche Gewichte oder für die Aequivalentgewichte messen, vorausgesetzt, dafs man die magnetische Substanz nicht so dicht anwandte, dafs die magnetische Erregung eines Theilchens auf die eines benachbarten einen merklichen Einflufs äufsern konnte; denn nur in diesem Falle kann die Totalanziehung im Verhältnifs der Anzahl der angezogenen Molecüle stehen. Die Totalanziehungen des Magneten auf vier Lösungen von Eisenchlorür, in welchen sich die Mengen der gleichmäfsig vertheilten magnetischen Substanz wie 8 : 4 : 2 : 1 verhielten, standen ganz in dem nämlichen Zahlenverhältnifs, so dafs hier offenbar keine störende Inductionswirkung stattgefunden hatte. Versuche mit Eisenstaub, welcher zuerst rein, dann in einer Schmalzmischung in's Uhrglas eingefüllt wurde, bewiesen, dafs die Inductionswirkungen, wo sie stattfinden, die Totalanziehung vermindern, vorausgesetzt, dafs die Schale jedesmal die Polflächen beider Halbanker berührt. Aus den zahlreichen Resultaten (1) wählen wir nur einige aus :

Magnetische Anziehung bei gleichem Gewichte.

Eisen	100000	Eisenoxyd in salpeters. Lös.	287
Magneteisenstein	40227	„ „ salzs. „	516
Eisenoxyd I.	500	„ „ schwefels. „	332
Eisenoxyd II.	286	Eisen in schwefels. Eisenoxydlös.	474
Eisenoxydhydrat	156	Nickeloxydul	35
Eisenvitriol	78	Nickeloxydulhydrat	106
Salpeters. Eisenoxyd (gesätt.)	34	Manganoxydhydrat	70
Salzsäure	98	Manganoxydoxydul	167
Schwefelsäure	58	Mangan im Oxydoxydul	232

Die Ungleichheit der Werthe für das auf verschiedenem Weg dargestellte Eisenoxyd beweist hinlänglich das Schwankende dieser Versuchsresultate. Plücker schreibt jene Ungleichheit einem Gehalt an Oxydul zu, ist indessen noch ungewifs, welche Zahl er, als dem reinen Eisenoxyd entsprechend, ansehen soll. — Da man die Magnetkraft einer chemischen Verbindung entweder der Verbindung

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 348. 353. 356.

oder auch nur dem einen im reinen Zustande magnetischen Bestandtheile zurechnen kann, so sind hiernach die in obiger Tafel enthaltenen, z. B. für das Eisenoxyd und das Eisen in Salzlösungen berechneten, Magnetkräfte zu verstehen. Als besonders beachtungswerth hebt Plücker hervor, dafs in den Salzlösungen durch Hinzutreten der Säuren zu dem Oxyd der ursprüngliche Magnetismus des letzteren nicht geschwächt ist, dafs der Magnetismus des Nickeloxyduls durch das hinzutretende Hydratwasser ungefähr auf das Vierfache verstärkt wird, dafs bei dem Mangan das Oxydoxydul, welches durch Glühen des Oxydhydrats entsteht, ähnlich, wie bei den entsprechenden Verbindungen des Eisens, bedeutend stärker magnetisch ist, als das Hydrat. Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie.

Diamagnetische Abstofsung

	bei gleich. Volum	bei gleich. Gewicht		bei gleich. Volum	bei gleich. Gewicht
Wasser	100	100	Gesätt. Lös. v. gelbem Blutlaugensalz . .	86	70
Alkohol I. (0,813) .	93	114	Gereinigtes Kochsalz, gepulvert	—	79
Alkohol II. (0,851) .	122,5	143	Wismuthoxyd, gepulv.	—	35
Schwefeläther . . .	93	127	Schwefelblüthe . . .	—	71
Schwefelkohlenstoff .	129	102	Terpenthinöl . . .	107	123
Schwefelsäure . . .	64	34	Quecksilber	314	23
Salzsäure	114	102	Phosphor	172	100
Salpetersäure . . .	71	48			
GeschlagenesOchsenblut	122,5	—			

Es ist schwer einzusehen, wie Plücker bei dieser Art von Versuchen und diesen Resultaten dem Gedanken Worte leihen mochte, dafs unter den Zahlen der letzten Columne obiger Tafel einfache Verhältnisse herrschen.

Es galt bis auf die neuere Zeit als eine ausgemachte Thatsache, dafs der Magnetismus der Stahlmagnete durch die Weifsglühhitze vollständig zerstört werde, und dafs auch das Eisen bei dieser Temperatur der Anziehung des Magneten nicht mehr folge. Nach Pouillet sollte zwar Kobalt bei der höchsten Temperatur magnetisch bleiben, dagegen Chrom etwas unter der Rothglühhitze, Nickel bei 350°, Mangan bei 25—20° unter Null aufhören, magnetisch zu sein. Neuerdings hat indessen Faraday durch Versuche

Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie.

mit kräftigen Electromagneten gefunden, dafs auch das weifsglühende Eisen und das weit über 350° erhitzte Nickel noch der magnetischen Anziehung folgen, und Plücker (1) hat das Verhalten der magnetischen und diamagnetischen Kräfte bei wachsender Temperatur einer näheren Untersuchung unterworfen. Eine Porzellanschale, welche ganz nach der oben beschriebenen Weise an der Wage über den beiden Halbankern aufgehängt war, wurde mit der Substanz gefüllt, erhitzt und während des Erkaltens wurden wiederholt die Gewichte bestimmt, welche zum Abreifsen erforderlich waren, während die Temperaturen an einem in die Substanz eintauchenden Thermometer abgelesen wurden. Die Versuche mit Nickel erstreckten sich über die Temperaturen von 340° bis 32°; die mit Wismuth von 311° bis 148°. Diese Metalle können als Typen des Verhaltens der magnetischen Körper gelten. Die Curve, in welcher die Temperaturen zu Abscissen, die Intensitäten zu Ordinaten genommen sind, ist für das Nickel in höheren Temperaturen convex gegen die Abscissenaxse und hat diese zur Asymptote, womit also weder ein absolutes Verschwinden des Magnetismus, noch ein Uebergehen in Diamagnetismus vereinbar ist. Bei 350° ist die magnetische Kraft des Nickels wenigstens 35mal geringer als bei 50°. Am raschesten nimmt der Magnetismus zwischen 225° und 300° ab; bei 275° hat die Curve einen Wendepunkt und ist also in niederen Temperaturen concav gegen die Abscissenaxe. Die diamagnetische Curve des Wismuths ist der vorigen sehr ähnlich, nur fällt die rasche Abnahme der Kraft hier noch zwischen engere Grenzen, zwischen 245° und 255°.

Faraday glaubte aus seinen Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs durch gehörige Mischung magnetischer und diamagnetischer Substanzen vollkommen neutrale Körper hergestellt werden können; Plücker (2) ist dagegen durch seine Beobachtungen zu entgegengesetzten Schlüssen ge-

(1) Pogg. Ann. LXXV, 177. — (2) Pogg. Ann. LXXII, 243; LXXIII, 617; LXXIV, 362; LXXV, 413.

führt worden. Ein Stück Kohle stellte sich zwischen den beiden möglichst genäherten Polspitzen äquatorial, dagegen axial, wenn die Pole weiter von einander entfernt wurden. Bei einer gewissen Stellung der Pole richtete sich die Kohle axial, wenn der Strom durch ein Grove'sches Element erregt wurde; es nahm eine bestimmte Mittellage an, unter einem Winkel von 40° gegen die Axe, bei Anwendung von drei Elementen; es richtete sich bei sieben Elementen entschieden äquatorial. Ein Stück Wismuth an der Wage in einem Abstand von 3,5mm in's Gleichgewicht gebracht, wurde, wenn der Magnetismus durch 8 Tröge erregt war, diamagnetisch abgestofsen, bei Erregung durch 4 Tröge magnetisch angezogen; bei Anwendung eines einzigen Troges war die magnetische Kraft bedeutend stärker. Plücker folgert hieraus, dafs der Diamagnetismus bei wachsender Kraft des Electromagneten rascher zunimmt, als der Magnetismus, und er hält es hierbei für völlig gleichgültig, ob die Zunahme der Intensität aus der Anwendung von mehr Elementen oder aus gröfserer Annäherung an die Pole hervorgehe. Sind diese Resultate vollkommen begründet, so kann es einen absolut neutralen Körper allerdings nicht geben; ein Körper, welcher sich in einem bestimmten Abstande neutral verhält, ist dann in gröfserer Entfernung magnetisch, in kleinerer diamagnetisch.

Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie.

Die folgenden Versuche von Poggendorff und Weber (1) haben bewiesen, dafs diamagnetische Abstofsung auch durch den galvanischen Strom ohne Dazwischenkunft von Eisen bewirkt werden kann; sie bieten zugleich ein Mittel, die diamagnetische Kraft auf ein absolutes Mafs zu reduciren. Es wurde zu diesen Versuchen eine Drahtrolle benutzt, welche, eigentlich zu andern Zwecken bestimmt, nicht gerade die vortheilhaftesten Bedingungen für die diamagnetischen Beobachtungen vereinigte. Ein Kupferdraht, Eine par. Linie dick und drei Centner schwer, war um eine Holzrolle von 600mm innerem Durchmesser und 200mm

(1) Berl. Acad. Ber. 1848, August; Instit. 1849, 60.

Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie. Länge gewickelt, so dafs die innerste Windung 1900^{mm}, die äufserste 2350^{mm} Umfang hatte. An einem Bündel ungedrehter Seidenfäden war im Innern der Rolle ein Wismuthstab von 308,6 Grm. Gewicht, 14^{mm} Dicke und 210^{mm} Länge so aufgehängt, dafs er mit der Ebene der Drahtwindungen, welche dem magnetischen Meridian parallel liefen, einen Winkel von 45° bildete. Das eine Ende des Stabes trug einen ebenen Spiegel, in welchem man mittelst eines Fernrohrs das Bild einer 2340^{mm} weit entfernten Scale beobachtete. Nachdem man die Schwingungen der Nadel einige Zeit beobachtet und gefunden hatte, dafs die Gleichgewichtslage, auch abgesehen von magnetischen Einflüssen, veränderlich war, wurde die Rolle mit 24 Grove'schen Elementen, worin das Platin mit platinirtem Blei vertauscht und die Salpetersäure mit einem starken Zusatz concentrirter Schwefelsäure versehen war, in Verbindung gesetzt und so lange darin erhalten, bis der Wismuthstab zwei Schwingungen vollendet hatte. Während der zwei nächsten Schwingungen war die Kette geöffnet, und so abwechselnd weiter fort. Das Mittel aus mehreren Versuchen ergab eine Annäherung der Gleichgewichtslage des Wismuthstabes an die Ebene der Drahtwindungen von 44,545 Scalentheilen oder 0°32′, womit die diamagnetische Wirkung des galvanischen Stroms unzweideutig erwiesen war. — Die Schwingungsdauer des Stabes betrug 168 Sec., sein Trägheitsmoment, wenn man den Millimeter und das Milligramm zur Einheit nimmt, k = 1·176·000·000, demnach die Richtkraft der Nadel $D = \frac{\pi^2}{t^2} k = 411 \cdot 400$, und die ablenkende Kraft des Stromes $F = \frac{44{,}545}{4694} D = 3903$; (2347 Scalentheile betrug der Abstand des Spiegels von der Scala). — Diese ablenkende Kraft ist gleich dem Product aus dem diamagnetischen Moment Δ des Wismuthstabes, mal dem Sinus des Winkels φ, den er mit der Axe der Rolle bildet, multiplicirt mit dem Wirkungsmoment Γ des galvanischen Stromes auf einen Körper im Mittelpunkt

der Rolle, mal dem Cosinus des Winkels φ. — Es ist aber $\Gamma = \frac{2\ G}{R^3}$, wenn G das galvanische Moment des Stromes, R den Halbmesser der Rolle bedeutet, und da R = 340^{mm}, und G nach der bekannten Methode mittelst Ablenkung einer Magnetnadel = 1·170·000·000·000 gefunden wurde, so ist Γ = 596 und aus der Gleichung $\Gamma \Delta \sin\varphi \cos\varphi = 3903$ berechnet sich Δ = 13,1. Der Einheit des galvanischen Momentes entspricht daher das diamagnetische Moment $\delta = \frac{13,1}{596} = 0,022$ und auf die Gewichtseinheit Wismuth kommt daher ein Moment $= \frac{1}{14 \cdot 000 \cdot 000}$, während 1^{mgr} stark magnetisirten Stahles ungefähr 400 magnetische Einheiten enthält. Ist die horizontale Composante des Erdmagnetismus = 1,84, so erzeugt diese in der Gewichtseinheit Wismuth eine diamagnetische Kraft ungefähr 3000 Mill. mal schwächer, als die magnetische Kraft der Gewichtseinheit stark magnetisirten Stahles.

Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie.

Faraday hatte zwar die Ansicht ausgesprochen, daſs die Erregung des Diamagnetismus auf der Induction electrischer Ströme beruhen möge; das dem Anscheine nach gänzliche Fehlen der Polarität der diamagnetischen Körper veranlaſste ihn jedoch, jene Idee zur Seite zu legen. Erst nachdem Reich (1) nachgewiesen hatte, daſs diamagnetische Substanzen zwar von beiden Polen eines Magneten, einzeln genommen, abgestoſsen werden, daſs bei vereinter Anwendung beider Pole aber nur der Unterschied ihrer Kraft wirksam bleibt, kam Weber (2) auf die oben erwähnte Ansicht Faraday's über den Ursprung des Diamagnetismus zurück, und es gelang ihm, die erste Consequenz jener Ansicht, nämlich die Polarität der diamagnetisirten Körper, auf folgende Weise darzuthun. Er stellte ein Stück Wismuth in der Ebene auf, welche eine symmetrisch magnetisirte, an einem Coconfaden aufgehangene

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 60; Phil. Mag. [3] XXXIV, 127; Instit. 1849, 119. — (2) Pogg. Ann. LXXIII, 241.

Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie. kleine Magnetnadel rechtwinklig halbirte, so dafs die Pole der Nadel auf den diamagnetischen Zustand des entfernten Wismuthstücks keinen merklichen Einflufs hatten, stellte alsdann einen starken Hufeisenmagneten so auf, dafs der Ort, welchen vorher das Wismuth einnahm, in den freien Raum zwischen seinen beiden Polen zu liegen kam und die magnetische Axe die Nadel halbirte. Das durch den Hufeisenmagneten hervorgerufene Drehungsmoment wurde durch einen andererseits angebrachten Magnetstab gerade compensirt, so dafs die Nadel der Einwirkung des Erdmagnetismus frei folgen konnte. Wurde nun das Wismuthstück zwischen die Pole eingesenkt, so wurde augenblicklich die Nadel abgelenkt, kehrte man die Pole der Magnete, deren Wirkungen auf die Nadel sich compensirten, um, so brachte das Wismuth an derselben Stelle und in der nämlichen Lage nun die entgegengesetzte Ablenkung hervor. Vertauschte man das Wismuth mit Eisen, so waren die Ablenkungen unter denselben Umständen gerade die entgegengesetzten. Auch Poggendorff (1) und Plücker (2) haben Versuche beschrieben, welche dazu dienen, die Polarität der diamagnetisirten Körper nachzuweisen. Poggendorff empfiehlt unter anderem, ein Wismuthstäbchen zwischen den Polen eines Electromagneten innerhalb eines cylindrischen Drahtgewindes aufzuhängen, dessen Axe äquatorial gerichtet ist. So lange der Electromagnet aufser Thätigkeit ist, wirkt ein durch das Drahtgewinde gehender Strom nicht auf das Wismuth; dagegen beobachtet man eine Ablenkung zur Linken oder Rechten, je nach der Richtung des Stromes, sobald der Electromagnet wirksam ist. Der Wismuthstab ist also unter diesen Umständen in der äquatorialen Lage transversal magnetisch, so dafs den Polen des Electromagneten die gleichartigen im Wismuth zunächst liegen.

Eine eigenthümliche Wirkung der Magnetpole auf die Körper von organischem Gefüge, sowie auf die optisch

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 475. — (2) Pogg. Ann. LXXIII, 613.

ein- und zweiaxigen Krystalle ist von Plücker (1) entdeckt worden. Die Körper mit organischer Textur stellen die Axe ihrer organischen Ausbildung, wie z. B. die Richtung der Holzfaser etc., äquatorial. Versuche mit Turmalinen, mit Doppelspath, Bergkrystall, Zirkon, Beryll, Smaragd, Idokras und Korund bewiesen das Vorhandensein einer abstofsenden Wirkung, welche gegen die optische Axe dieser einaxigen Mittel gerichtet ist und sich allemal äufsert, wenn sie nicht durch eine überwiegende magnetische Anziehung verdeckt wird. Versuche mit Glimmer, welcher sich magnetisch, und mit Topas und Zucker, welche sich diamagnetisch verhalten, gaben eine gleiche Abstofsung auf die Axen der optisch zweiaxigen Mittel zu erkennen. Bei brasilianischem Topas, Arragonit, Salpeter, Glaubersalz etc., welche diamagnetisch sind und in Säulen krystallisiren, deren Axe mit der optischen Mittellinie zusammenfällt, trägt der Diamagnetismus sowohl, als die Axenabstofsung zur äquatorialen Stellung bei; doch erkannte Plücker das Vorhandensein der letzteren an der Verschiedenheit der Drehungsmomente, welche sich kundgab, je nachdem der Faden der Aufhängung senkrecht auf der Ebene der optischen Axen stand, oder in dieser Ebene in die Richtung der Mittellinie oder der Supplementarlinie fiel. Plücker hat an einem Staurolithkrystall gezeigt, wie man an einem völlig undurchsichtigen Krystalle, dessen äufsere Form gänzlich verwischt ist, die Lage der optischen Axen mit Hülfe des Magneten auffinden kann. — Derselbe fand ferner (2), dafs rasch gekühlte Glascylinder sich zwischen den Magnetpolen wie ein einaxiger Krystall verhalten, wobei die Axe des Cylinders die Stelle der optischen Axe einnimmt.

Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie.

Oersted (3) hat in einer Untersuchung über den Diamagnetismus mehrere der früher bekannten Resultate bestätigt, insbesondere die Beobachtung Plücker's, dafs

(1) Pogg. Ann. LXXII, 315. — (2) Pogg. Ann. LXXV, 108. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 424; Pogg. Ann. LXXV, 445; Instit. 1848, 326, weitläufiger 1849, 92; Arch. ph. nat. X, 49; Phil. Mag. [3] XXXIV, 81.

Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie.

die nämlichen Körper, welche zwischen den hinlänglich genäherten Polen sich äquatorial richten, die axiale Stellung annehmen, wenn sie über die Axenlinie gehoben oder unter dieselbe herabgesenkt werden, oder wenn auch nur die Pole weit genug von einander entfernt werden. Oersted gibt an, dafs diamagnetische Wirkungen auch an solchen Körpern wahrgenommen werden, welche ihrer ganzen Masse nach von den Polen angezogen werden, also an solchen, welche seither als magnetische bezeichnet wurden. Oersted will demnach die diamagnetischen Körper in angezogene und abgestofsene eintheilen; von den ersteren giebt er an, dafs sie in der Nähe einer Polkante sich derselben parallel richten, dafs die Vertheilung der magnetischen Kräfte in ihnen transversal sei, wie bei den diamagnetischen Körpern überhaupt, jedoch mit dem Unterschied, dafs die Pole der Nadel den entgegengesetzten des Electromagneten zunächst liegen.

Die Theorie des Diamagnetismus ist begreiflicherweise noch nicht ausgebildet. Weber (1) hat die Ansicht, dafs die Erregung des Diamagnetismus auf Molecularströmen beruhe, einer experimentellen Probe unterworfen. Sind nämlich in den diamagnetischen Körpern die Ampère'schen Ströme vorhanden, welche unter dem Einflufs eines starken Magneten bewegt oder gedreht werden, so mufs von ihnen im Augenblick dieses Vorgangs in benachbarten Leitern ein Strom inducirt werden, der freilich äufserst schwach ausfallen mufs und nur beobachtet werden kann, wenn die Kraft des starken Magneten constant ist, damit von ihm keine störende Inductionswirkung ausgeht. — Auf die kreisförmige Endfläche eines geraden Eisenkernes ward eine Inductionsrolle aus einem 300 Meter langen Kupferdraht gesetzt, welche einen Raum von 140^{mm} Länge und 15^{mm} Weite umschlofs. Ein Stab von reinem Wismuth pafste in diesen Raum und wurde, nachdem der Eisenkern in eine möglichst constante Thätigkeit gesetzt war, abwechselnd

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 247.

eingesenkt und herausgezogen, während der Commutator, nach welchem die Enden der Inductionsrolle hingingen, jedesmal gewechselt wurde; in demselben Commutator endigten die Drähte eines empfindlichen Galvanometers. Bei einer zweiten Versuchsreihe erhielt der Commutator beim Einsenken und Herausziehen des Wismuthstabes gerade die umgekehrte Stellung wie vorher; in einer dritten wieder die nämliche Stellung, wie in der ersten Reihe u. s. f. Die Vergleichung des Mittelwerthes der zweiten bis sechsten Reihe mit dem Mittel aus der unmittelbar vorhergehenden und nachfolgenden ergiebt folgende Resultate : Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie.

2. 514,02 = 516,82 — 2,80
3. 518,72 = 515,53 + 3,19
4. 517,04 = 520,36 — 3,32
5. 522,00 = 518,47 + 3,53
6. 519,90 = 525,43 — 5,53

wonach die Induction eines Stromes durch das Wismuth aufser Zweifel gestellt ist, da die Mittelwerthe für die eine Stellung des Commutators durchgängig gröfser ausfallen, als für die andere. Gegenversuche mit einem Eisenstäbchen zeigten, dafs Wismuth und Eisen unter gleichen Umständen entgegengesetzte Ströme induciren, woraus folgt, dafs auch die Molecularströme im Wismuth denen im Eisen entgegengesetzt sind. Der Grund, warum diese Ströme in den diamagnetischen Körpern in anderer Richtung gedreht werden, als in den magnetischen, bleibt freilich noch dunkel. Weber glaubt, dafs, wenn man seither nur an bereits vorhandene Molecularströme gedacht habe, welche bei der Induction gleiche Richtung erhalten, man zur Erklärung der diamagnetischen Erscheinung die Erregung von Molecularströmen annehmen könne, welche, einmal erregt, fortdauern, bis sie in Folge neuer entgegengesetzter Induction aufgehoben werden.

Zantedeschi (1) theilt mit, 1) dafs der Magnetismus in der unorganischen Natur viel verbreiteter sei, als Fara-

(1) Instit. 1848, 102.

Magnetismus als allgemeine Eigenschaft der Materie.

day angenommen; 2) dafs alle organischen Körper diamagnetisch sind; 3) dafs die Repulsion zwischen den Molecülen auf dem Diamagnetismus, 4) die Attraction zwischen denselben auf dem Magnetismus beruhe, dafs also chemische Verbindungen zwischen magnetischen Elementen viel stabiler sein müssen, als zwischen diamagnetischen.

Eine Abhandlung von de Haldat (1) verbreitet sich über die Universalität des Magnetismus.

Electricität.

Leitungsvermögen der Flamme.

Es ist eine alt bekannte Erfahrung, dafs die Flamme eine die Electricität zerstörende Eigenschaft besitzt. Wer sich mit electrischen Versuchen beschäftigt, benutzt diese Eigenschaft, um Harzplatten, Glas und Schellackstiele von anhaftender Electricität zu befreien. Ueber die Ursache dieses Verhaltens haben jedoch die Bemühungen ausgezeichneter Physiker seit mehr als 100 Jahren her nur so viel festgestellt : dafs die Flamme eine sehr grofse Leitfähigkeit für die Electricität besitzt, die sich nicht blofs aus der Temperaturerhöhung der Luft, noch aus einem Leitungsvermögen der der heifsen Luft der Flamme beigemengten Wasserdämpfe, noch aus der Luftströmung oder einer Fortführung der Electricität durch die aus der Flamme sich erhebenden flüchtigen Theile erklären läfst. Denn keiner der erwähnten Einflüsse allein äufsert ableitende Kraft in so hohem Grade als die Flamme. Uebrigens bediente sich schon Volta der Flamme einer Blechlampe, um die Electricität aus der Luft zu ziehen und in seinem Condensator zu sammeln.

Vor einigen Jahren machte Riefs (2) darauf aufmerksam, dafs die Wirkung der Flamme sich auf viel gröfsere

(1) Compt. rend. XXII, 739; Instit. 1846, 143; Ann. ch. phys. [3] XIX, 113; Phil. Mag. [3] XXX, 319. — (2) Berl. Acad. Ber., Febr. 1844, auch Pogg. Ann. LXI, 543.

Entfernungen erstreckt, als der heifse Luftstrom sich erhebt, oder die Luft leitend machen kann, und nach Richtungen hin (z. B. seitwärts von der Flamme), nach welchen sich derselbe gar nicht bewegt. Er folgerte daraus, dafs die Flamme nicht blofs durch directe Mittheilung, sondern auch durch Vertheilung (Influenz) wirksam ist, und versuchte hierauf die Wirksamkeit der Flamme auf diejenige der Spitzen zurückzuführen, wobei er von der Betrachtung ausging, dafs der von der Flamme aufsteigende Strom heifser, die Electricität leitender Gase durch die zuströmende und eindringende kalte, also die Electricität nicht leitende Luft vielfach eingeschnitten und zerrissen werde, so dafs sich Spitzen und gleichsam Fäden des leitenden Gases bilden, die sich unter dem Einflusse der kälteren Umgebung mehr und mehr verdünnen und allmälig in der Luft zerstreuen. Diese Zacken und Spitzen äufsern nun ihren kräftigen, electrisch vertheilenden Einflufs nach allen Richtungen und auf beträchtliche Entfernungen hin, und bringen dadurch ganz die Wirkungen guter Leiter hervor. Leitungsvermögen der Flamme.

Bei Körpern, die nicht mit Flamme brennen, sondern blofs glimmen, wie Feuerschwamm, Lunte, glimmender Docht, Räucherkerzen, zeigt sich ebenfalls die Wirkung der Spitzen; aber Riefs beweist, dafs dieselben in diesem Falle, wo sie nicht durch das Aufsteigen glühender Gase bedingt sein können, bei der Verbrennung an der Oberfläche des Körpers selbst entstehen. (1)

Mehrere Einwürfe, welche von van Rees (2) gegen die von Riefs gegebene Erklärungsweise erhoben worden waren, führten in den zwei letzten Jahren zu einem wissenschaftlichen Streite zwischen beiden Physikern, der von dem letzteren siegreich durchgeführt wurde und nicht wenig beigetragen hat, die Wahrscheinlichkeit seiner Erklärung zu erhöhen (3).

(1) Pogg. Ann. LXI, 558. — (2) Het instituut of verslagen etc. 1846, 62. — (3) Pogg. Ann. LXXI, 568; LXXIII, 41. 307; LXXIV, 379. 580.

Isolirmittel. Nach Mittheilungen Matteucci's (1) vermindern trockne Gase schon bei dem Unterschiede von — 10 zu + 20° um ein Merkliches ihre isolirende Eigenschaft.

Auch Schellack und Schwefel sollen schon bei 25—30° anfangen, die Electricität zu leiten.

Riefs (2) hat bemerkt, dafs Schellackstiele, frisch gefertigt, schon nach einigen Tagen die Electricität weniger gut zurückhalten, als gleich anfangs. Es ist die Folge des Einflusses der Atmosphäre und anderer nicht auszuschliefsender Agentien auf die Oberfläche des Schellacks. Auch die Benutzung der Stiele, das wiederholte Ziehen derselben durch die Spitze der Spiritusflamme, um sie unelectrisch zu machen, wirkt dahin, ihre Verschlechterung zu beschleunigen. Solche untauglich gewordene Stiele lassen sich aber durch Waschen mit Alkohol wieder in vollkommen brauchbaren Zustand versetzen. Sie werden zu dem Ende mit starkem Alkohol (spec. Gewicht 0,81) leicht genäfst, mit einem leinenen Tuche abgerieben, durch eine Flamme geführt und in einer Glasglocke dem Trocknen überlassen.

Um eine gute Isolirung zu erhalten, war man bisher fast ausschliefslich auf das Schellack beschränkt, da Glas und selbst Seide vermöge ihrer Eigenschaft, die Luftfeuchtigkeit anzuziehen, sehr leicht leitend werden. Nun hat Faraday (3) im verflossenen Jahre (1848) die Aufmerksamkeit der Physiker auf das hohe Isolirungsvermögen der Gutta Percha gelenkt, welches dieselbe nicht nur unter gewöhnlichen Umständen besitzt, sondern auch bei atmosphärischen Zuständen bewahrt, welche die Oberfläche des Glases zu einem guten Leiter machen. Ein gutes Stück Gutta Percha isolirt eben so vollkommen wie Schellack, mag es die Form einer Tafel, eines Stabes oder Fadens besitzen. Dabei ist es zähe und biegsam in der Kälte, weich in der Wärme und defshalb dem spröden Schellack in vielen Fällen vorzuziehen. In der Form von Streifen und Schnüren bildet die Gutta

(1) Compt. rend. XXV, 324. 935. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 372. — (3) Phil. Mag. [3] XXXII, 165; Pogg. Ann. LXXIV, 154.

Percha ein vortrefflich isolirendes Aufhängemittel, und in Platten liefert sie die zweckmäfsigsten isolirenden Unterlagen. Für die Stiele der Goldblattelectrometer bildet sie vortrefflich isolirende Stöpsel, wenn sie in Röhren eingeschlossen werden; gröfsere Stöpsel geben gut isolirende Fütterungen für temporäre electrische Vorrichtungen. Cylinder von einem halben Zoll und mehr im Durchmesser besitzen grofse Steifheit und bilden vortrefflich isolirende Stützen. Wegen dieser guten Isolation ist sie ferner ungemein geeignet zur Erregung negativer Electricität. Isolirmittel.

Die käufliche Gutta Percha ist nicht alle gleich gut isolirend. Wenn man indefs ein leitendes Stück in einem Strome heifser Luft oder in einem Glase über der Spiritusflamme erwärmt, ausstreckt, faltet und einige Zeit zwischen den Fingern knetet, wie wenn man darin befindliche Feuchtigkeit ausdrücken wollte, so wird es ein eben so guter Isolator als das beste.

Einen nicht geringeren Grad der Isolation als Gutta Percha besitzt das Collodion, nämlich der aus der ätherischen Auflösung von Schiefsbaumwolle durch Abdunstung zurückbleibende Stoff. Wird die klare Auflösung über eine beliebige Glasfläche ausgebreitet, so bleibt nach gänzlicher Verflüchtigung des Lösungsmittels eine durchsichtige Haut zurück, welche schon durch einmaliges Darüberfahren mit der Hand, aber noch wirksamer durch Reiben mit Wolle, negativ electrisch wird, und diese electrische Beschaffenheit hartnäckig behauptet. Sie ist hinsichtlich ihrer chemischen Beschaffenheit mit dem zuerst von Schönbein (1) dargestellten electrischen Papier identisch. Ballons aus Collodion (vergl. bei diesem) eignen sich vorzüglich zur Anstellung der electrischen Grundversuche über Anziehung und Abstofsung.

Vor einigen Jahren hat Riefs electrische Messungen bekannt gemacht (2), die er an der Coulomb'schen Drehwage erhalten hatte. Schon damals machte er darauf auf- Electrometrie.

(1) Pogg. Ann. LXVIII, 159. — (2) Berl. Acad. Ber., Febr. 1844.

Electrometrie. merksam, dafs die Handhabung dieses wichtigen Mefsinstrumentes (welches seit Coulomb nur wenig benutzt, aber von Vielen wegen mancherlei Unvollkommenheiten getadelt worden ist) keineswegs so schwierig, und dafs die Erzielung brauchbarer und übereinstimmender Resultate mit demselben durchaus nicht so ungewifs sei, als Vorurtheil und häufig wohl auch schlechte Ausführung des Apparates dieselbe in den Augen vieler Physiker haben erscheinen lassen. In einem belehrenden Aufsatze : »Ueber die Bestimmung electrischer Dichtigkeiten in der Torsionswage« (1), kommt er neuerdings und ausführlicher auf diesen Gegenstand zurück. Er verbreitet sich über die verschiedenen anzuwendenden Bestimmungsmethoden und die dabei vorkommenden Rechnungen, und zeigt den Grad der Zuverlässigkeit jeder einzelnen derselben; er erörtert die verschiedenen Vorkehrungen und Vorsichtsmafsregeln, welche das Gelingen der Versuche sichern und wodurch die mancherlei Einflüsse, von welchen die mehr oder weniger rasche Zerstreuung der den Prüfungskörpern mitgetheilten Electricität abhängt, wo nicht ganz beseitigt, doch ihren Ursachen nach erkannt und in Rechnung gezogen werden können. Eine sehr vollständige, mit Abbildungen begleitete Beschreibung der von Riefs gebrauchten Torsionswage gewährt die Möglichkeit, danach ähnliche Instrumente überall ausführen zu lassen.

R. Kohlrausch (2) in Rinteln giebt eine ausführliche Beschreibung eines von ihm nach Oersted's (3) und Dellmann's (4) Construction ausgeführten, jedoch in mehreren Punkten verbesserten Electrometers, wodurch dasselbe, ohne die Eigenschaft zu verlieren, ein sehr empfindlicher Anzeiger der Electricität zu seyn, zugleich auch ein wirkliches Mefswerkzeug geworden ist. Dieser Apparat ist im Grunde nichts anders als eine Drehwage; er unter-

(1) Berl. Acad. Ber. 1847, 148; Pogg. Ann. LXXI, 359. — (2) Pogg. Ann. LXXII, 353; LXXIV, 499. — (3) Pogg. Ann. LIII, 612. — (4) Pogg. Ann. LV, 301.

scheidet sich aber von der gewöhnlichen Coulomb'schen Drehwage dadurch, dafs er mehr geeignet ist, Electricitäten von geringer Spannung, die aber in grofser Menge zur Verfügung stehen, z. B. die Spannung an den Polen galvanischer Säulen, zu messen, während jene vorzuziehen ist, die Wirkungen sehr kleiner Electricitätsmengen bei grofser Dichtigkeit derselben zu messen. Die nähere Einrichtung dieses Apparats läfst sich ohne Zeichnung nicht verständlich machen. Electrometrie.

Kohlrausch (1) verbindet mit demselben einen eigenthümlich construirten, in der Ausführung allerdings zwar ziemlich zusammengesetzten, übrigens, wie es scheint, zur Erzielung vergleichbarer Resultate gut geeigneten und daher brauchbaren Condensator, mit dessen Hülfe es ihm gelungen ist, die electrischen Spannungen einfacher Volta'scher Ketten fast mit derselben Genauigkeit zu messen, mit der sich ihre electromotorischen Kräfte bestimmen lassen. Die electrische Spannung der offnen Volta'schen Säule bei allmählig veränderter Anzahl der Glieder fand Kohlrausch sehr genau proportional der Zahl verwendeter Glieder (2). Auch hat er die electrische Spannung verschiedener geschlossener constanter Ketten im Augenblicke des Oeffnens gemessen und mit der gleichzeitigen ebenfalls gemessenen electromotorischen Kraft verglichen. Er fand, wie vorauszusehen, zwischen beiden Versuchsreihen die vollkommenste Proportionalität (3). Condensator.

Kohlrausch empfiehlt, um die Platten des Condensators aufser leitender Verbindung zu erhalten, das alte, schon von Volta angegebene Verfahren einer Trennung nur durch drei isolirende Punkte. Zu dem Ende erhalten beide Platten je an drei correspondirenden Stellen von geringem Umfange, in der Nähe des Randes, einen Anstrich von Schellackfirnifs. An den drei Stellen der unteren Platte werden dann dünne Stückchen Schellack durch Er-

(1) Pogg. Ann. LXXV, 88. — (2) Pogg. Ann. LXXV, 94. — (3) Pogg. Ann. LXXV, 220.

Condensator. hitzen der Platte von Unten angeschmolzen und nach dem Erkalten mittelst eines sehr scharfen Messers so weit erforderlich geebnet. Die Einrichtung mufs so getroffen sein, dafs beide Platten immer genau an denselben Stellen übereinander zu liegen kommen, und dafs die obere genau parallel von der unteren abgehoben werden kann. Bei dieser Anordnung liefs sich nach Kohlrausch die condensirende Kraft bis ungefähr auf das 260fache derjenigen Electricitätsmenge steigern, welche die Collectorplatte entfernt von der Condensatorplatte aus derselben Quelle aufzunehmen vermochte.

Um die Theorie des Condensators zu vervollständigen, hat Riefs (1) eine sehr gründliche experimentelle Arbeit ausgeführt. Die Geräthschaft, deren er sich bediente, besteht aus zwei ebnen Messingscheiben 81,6 Par. Lin. im Durchmesser, $\frac{17}{24}'''$ dick, mit abgerundeten Rändern. Sie sind auf dem Mittelpunkte einer Fläche mit cylinderförmigen halbkugelig geschlossenen Fortsätzen von $14\frac{5}{8}'''$ Länge und $11\frac{7}{24}$ Dicke versehen. Diese Fortsätze sind in der Axe durchbohrt, so dafs darin ein Zuleitungscanal mittelst Klemmschraube befestigt werden kann, und haben winkelrecht zu ihrer Axe eine Höhlung, in welche ein 8'' 2''' langer, mit Schellack überzogener Glasstab gekittet ist. Mit Hülfe dieser Glasstäbe und geeigneter Fufsstücke sind die Scheiben auf einem Brette winkelrecht aufgestellt. Die eine, die Condensatorplatte, steht auf einem Charniere, durch das sie aus der vertikalen Lage bis unter das Fufsbrett gedreht werden kann; die andere Scheibe, die Collectorplatte, steht auf einem Schlitten, der sich auf einem horizontalen, mit einer Eintheilung versehenen Prisma bewegt und daselbst beliebig festgestellt werden kann. Die freien Flächen der Scheiben konnten so in Berührung gebracht und in ihrer Centrallinie von einander entfernt werden; sie bilden also, entfernt von einander, einen condensirenden

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 367; Berl. Acad. Ber. 1847, 465; Instit. 1848, 217.

Apparat, in welchem die isolirende Zwischenschicht aus Luft besteht. Bei dem Gebrauche erhielt der Fortsatz der Condensatorplatte einen horizontalen Messingdraht, der in einer kleinen Kugel endigte, die in gut leitende Verbindung mit der Erde gebracht werden konnte. Nachdem die Collectorplatte Electricität erhalten hatte, wurde die Condensatorplatte heruntergeschlagen und dadurch die Condensirung, das heifst, die veränderte Anordnung der Electricität auf der ersten Platte, aufgehoben. Condensator.

Ein Kupferdraht von ½‴ Dicke und 8″ 5‴ Länge, der in dem Fortsatze der Collectorplatte befestigt ist, führt zu einer Messingkugel von 7‴ Dicke, die auf einem besonderen mit Schellack überzogenen Glasfufse ruht. Sie bildet das Ende des Zuleitungsdrahts der Collectorplatte. Wurde letztere alleinstehend oder gegenüber der Condensatorplatte mit Electricität beladen, so begann dieses Fluidum, je nach der Luftbeschaffenheit bei verschiedener Dichtigkeit der Ladung, aber zuerst immer von der Kugel aus in die Luft überzuströmen, so dafs diejenige electrische Dichtigkeit auf der Kugel, wobei das Ausströmen eintrat, allemal das Maximum der Ladungsfähigkeit bezeichnete.

Auf die Collectorplatte wurde durch Berührung des äufsersten Punktes der Kugel mit dem Knopfe einer geladenen Leidener Flasche Electricität übertragen (1), dann die electrische Dichtigkeit desselben Punktes der Kugel mit der Drehwage gemessen, zuerst wenn die Collectorplatte einzeln stand, dann bei verschiedenem Abstande der Condensatorplatte. Der allmählige Electricitätsverlust während der Dauer dieser Versuche wurde auf die von Riefs in seiner Abhandlung über die Drehwage beschriebene Weise (2) in Rechnung gebracht.

So wurde z. B. gefunden, die Dichtigkeit bei entfernter Condensatorplatte der Einheit gleich gesetzt:

Entfernung der Platten	∞	50‴	20‴	15‴	10‴	5‴	4‴	3‴	2‴
Dichtigkeiten in d. Mitte d. Collectorplatte	1	0,897	0,683	0,595	0,492	0,335	0,286	0,235	0,173
am Rande	1	0,941	0,828	0,731	0,617	0,460	0,412	0,341	0,260

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 388. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 366.

Condensator. Die jedesmalige Dichtigkeit in 1 dividirt giebt die condensirende Kraft bei der betreffenden Entfernung. Z. B. die Dichtigkeit 0,173, welche in 1 ungefähr 6mal enthalten ist, sagt aus, dafs die Collectorplatte bei 2''' Entfernung der Condensatorplatte ungefähr 6mal so viel Electricität aufnehmen kann, als wenn letztere zurückgeschlagen wird.

Man sieht, dafs die Dichtigkeit, welche der Ansammlung umgekehrt proportional ist, in einem geringeren Verhältnisse zunimmt, als die Entfernung, und zwar ist diefs um so mehr der Fall, je gröfser die Entfernungen sind. Bei sehr geringer Eutfernung wird sich daher die condensirende Kraft mehr umgekehrt verhalten, wie die Dicke der condensirenden Schicht.

Am Rande der Platte (wenn von diesem die zu prüfende Electricität entnommen wurde) zeigt sich für gleiche Abstände überall eine gröfsere Dichtigkeit, als an der mit der Mitte verbundenen Kugel. Die Verstärkungszahl eines Condensators fällt daher geringer aus, wenn der zu untersuchende electrische Körper am Rande, anstatt an dem von der Mitte ausgehenden Zuleiter, angelegt wird. Auch die Länge des Leitungsdrahtes, welcher Kugel und Fortsatz verbindet, ist nicht ohne Einflufs. Riefs fand, dafs ein Drahtstück von nur 3,5''' Länge, anstatt des von 8'' 5''' Länge eingeschaltet, eine merklich bessere Condensation bewirkte. Bei noch längeren Drähten kommt dieser vermindernde Einflufs der Länge nicht mehr in Betracht.

Riefs hat auch die ansammelnde Kraft gröfserer und kleinerer Condensatorscheiben verglichen, und bestätigt die Beobachtung Munck's af Rosenschöld (1), dafs die Fähigkeit der gröfseren Scheiben, aus derselben Quelle eine gröfsere Menge Electricität anzusammeln, nicht nur daher rührt, weil sie allein stehend mehr aufnehmen, sondern auch weil sie eine mit der Gröfse zunehmende Kraft besitzen.

Wollte man z. B. zwei kleine Collectorscheiben verbinden, die allein stehend dieselbe Menge Electricität auf-

(1) Pogg. Ann. LXIX, 44. 223.

nehmen, wie eine gröfsere, so würde nach Hinzufügung der Condensatorscheiben, bei allen in gleichem Abstande, der grofse Condensator beträchtlich mehr aufnehmen können, als die beiden kleineren zusammengenommen. — Es zeigt diefs den Vorzug der aus wenigen grofsen Flaschen bestehenden Batterien vor den aus mehr Flaschen zusammengesetzten von gleicher Oberfläche. Das Uebergewicht der grofsen Condensatoren über die kleinen wird um so gröfser, je kleiner die Entfernung ihrer Scheiben ist, und verschwindet bei einer grofsen Entfernung gänzlich. Condensator.

Franklin hat zuerst vorgeschlagen, die bei dem Laden der Innenfläche einer Batterie aus der äufseren Belegung abfliefsende Electricität zum Laden einer zweiten Batterie zu benutzen, und empfiehlt diese stufenweise (*par cascade*) bewirkte Ladung als ein Mittel, eine grofse Anzahl Flaschen vermittelst einer geringen Anzahl Umdrehungen zu laden. Man habe zu dem Ende die Flaschen erst stufenweise zu verbinden, dann, nachdem die Ladung bewerkstelligt, vor erfolgender Entladung die gleichartige Verbindung, nämlich aller Innenflächen untereinander und ebenso aller Aufsenflächen untereinander, herzustellen. Entladung par cascade.

Dove (1) zeigt nun durch Versuche, dafs es einer Umänderung jener ersten Anordnung gar nicht bedarf, und dafs, wenn man die erste innere mit der letzten äufseren Belegung einer Reihe *par cascade* verbundener Flaschen verbindet, durch die Entladung eine nicht weniger kräftige Wirkung entsteht, wie wenn, nachdem alle inneren und alle äufseren Belegungen vereinigt sind, die Entladung erfolgt; ungeachtet in dem letzteren Falle fast viermal gröfsere Electricitätsmengen zu einander übertreten müssen.

Die stufenweise Entladung ist eigentlich aus einer Reihe von Entladungsströmen zusammengesetzt. Es seien z. B. 4 gleich grofse Flaschen; i_1, i_2, i_3, i_4 ihre inneren, a_1, a_2, a_3, a_4 ihre äufseren Belegungen. Während der Ladung sei a_1 mit i_2, a_2 mit i_3, a_3 mit i_4 je durch einen Kupfer-

(1) Berl. Acad. Ber. 1847, 148. 237; auch Pogg. Ann. LXXII, 406.

Entladung par cascade.

draht verbunden. Geschieht nun die Entladung mittelst des Ausladers zwischen a_4 und i_1, so entstehen gleichzeitig in den getrennten Drähten 4 Entladungsströme, nämlich einer im Schliefsungsbogen i_1 a_4 durch einen Funken vermittelt, und drei ohne Funkenbildung in den Verbindungsdrähten a_1 i_2, a_2 i_3, a_3 i_4.

Wenn man die Electricitätsmenge der ersten inneren Belegung mit E, die der ersten äufseren mit m E bezeichnet, so ist nach bekannten Gesetzen (1) die zweite äufsere Belegung mit m^2E, die dritte mit m^3E u. s. w. beladen. Kurz die Ladungen der auf einander folgenden stufenweise geladenen Flaschen verhalten sich wie $1 : m : m^2 : m^3$ u. s. w., wo jedoch wegen des stets geringen Abstandes beider Belegungen m einen Bruch vorstellt, der von der Einheit nur wenig verschieden sein kann. Die Ladung der letzten Flasche kann folglich auch nur wenig von der der ersten verschieden sein.

Als Mafs der Entladungswirkungen gebrauchte Dove zuerst das von Riefs (2) verbesserte electrische Luftthermometer. Dasselbe wurde bei stets gleicher Ladung nach einander in den Schliessungsbogen der inneren Belegung i_1 mit den äufseren Belegungen a_1, a_2, a_3 und a_4 gebracht. Die bei den Entladungen erfolgenden Wärmeerhöhungen verhielten sich wie die einfachen Zahlen 1, 2, 3, 4.

Wurde das Thermometer in den Verbindungsdraht $a_1 i_2$ eingeschaltet, so stieg die Wärme, wenn die Entladung nach einander durch die Schliefsungsbögen i_1 a_2, i_1 a_3, i_1 a_4 erfolgte. Sie zeigte sich in allen Verbindungsdrähten gleich, wenn die 4 Flaschen durch Verbindung von i_1 mit a_4 entladen wurden, und nahe gleich der im Schliefsungsbogen selbst erhaltenen. Bei gleichen Verbindungsdrähten von je einer Flasche zur andern erfolgen also in allen gleiche Wärmeerscheinungen, und die in jedem einzelnen Drahte erregte Wärme nimmt stets im Verhältnifs der Anzahl der stufenweise verbundenen Flaschen zu.

(1) Biot, traité de phys. II, 407. — (2) Pogg. Ann. XL, 339.

Werden nach bewirkter Ladung par cascade sämmtliche inneren und ebenso sämmtliche äufseren Belegungen untereinander verbunden, so beträgt nunmehr die ganze Ladung der vereinigten inneren Flächen $E(1+m+m^2+m^3)$, d. h. nahe 4 E, die Ladung der Aufsenflächen $mE(1+m+m^2+m^3)$ oder nahe 4 m E. Das Verhältnifs beider Electricitätsmengen 1 : m bleibt also dasselbe, wie vorher auf jeder einzelnen Flasche für sich betrachtet. Entladung par cascade.

Gesetzt die Wärmeerhöhung im Luftthermometer bei Entladung einer einzelnen Flasche sei t, so mufs durch Entladung der ganzen Batterie aus 4 Flaschen beinahe 4t erhalten werden; denn bei gleicher Dichtigkeit der electrischen Anhäufung verhalten sich die Wärmeerhöhungen wie die Mengen der sich entladenden Electricitäten (1). Dieselbe Wärmeerhöhung 4 t wurde aber auch bei der Entladung par cascade zwischen i_1 a_4 erhalten. Dove glaubt, dafs diese Gleichheit der Wirkung bei so grofser Verschiedenheit der durch das Luftthermometer gegangenen Electricitätsmengen nur von einer Ungleichheit der Entladungsdauer herrühren könne. In der vorher angezogenen classischen Arbeit über die Erwärmung im Schliefsungsbogen der electrischen Batterie hatte nämlich Riefs den Beweis geführt, dafs die Wärmeerhöhung für gleiche Electricitätsmengen der Dauer der Entladung umgekehrt proportional sei (2). War also in dem einen Falle (der Entladung par cascade) die Electricitätsmenge 1 in der Zeiteinheit durch das Thermometer geströmt, während in dem andern Falle die vierfache Menge eine vierfache Zeit bedurfte, so mufste die Erwärmung in beiden Fällen allerdings gleich sein. Es würde demnach nur noch des bis jetzt fehlenden Beweises bedürfen, dafs wenn die Entladung stufenweise erfolgt, die Entladungsdauer wirklich in dem angegebenen Verhältnisse abnehmen mufs.

Dove hat auch die Schlagweite bei der Entladung par cascade untersucht. Die Hauptergebnisse dieser Versuche

(1) Riefs in Pogg. Ann. XL, 342. — (2) Pogg. Ann. XLIII, 47.

Entladung par cascade. sind in der folgenden Tabelle mit den Wärmewirkungen zusammengestellt.

Schliefsungsbogen	Verhältnifs der Electricität in beiden Flächen	Erwärmung	Schlagweite
$i_1\ a_1$	1 : m	t	x
$i_1\ a_2$	1 : m^2	2t	4x
$i_1\ a_3$	1 : m^3	3t	9x
$i_1\ a_4$	1 : m^4	4t	16x

Die Schlagweite wächst also im Quadrate der Anzahl stufenweise verbundener Flaschen. Diefs gilt, mochte nun das Funkenmikrometer im äufseren Schliefsungsbogen, oder in die Verbindungsdrähte eingeschaltet sein.

Electrische Ströme durch Entladung der Flaschenbatterie. Ueber Wirkungen electrischer Ströme, hervorgebracht durch Entladung der Flaschenbatterie, sind in den zwei letzten Jahren noch folgende Arbeiten erschienen:

Von K. W. Knochenhauer. Ueber die Spannungsverhältnisse beim electrischen Nebenstrome. Pogg. Ann. LXX, 106. 255.

Von demselben. Ueber Erscheinungen, die mit dem electrischen Ladungsstrome zusammenhängen. Pogg. Ann. LXXI, 343.

Diese Abhandlungen reihen sich anderen desselben Verfassers an, die in Pogg. Ann. LXVI. LXVII, LXVIII und LXIX abgedruckt sind. Sie eignen sich nicht zum Auszuge.

Electricitätsentwickelung durch Wasserdampf. Eine lesenswerthe historische Arbeit von Mousson: *Coup d'oeil historique sur le développement de l'électricité par la vapeur d'eau*, findet sich in den Arch. ph. nat. IV, 5.

Volta'sche Combinationen. N. J. Callan, Professor der Physik am k. Collegium zu Maynooth in Irland, hat den Versuch gemacht, das Platin in der Grove'schen constanten Kette durch platinirtes Blei zu ersetzen (1). Es kann nicht verwundern, dafs eine solche Kette, in welche das Blei nur als leitende Masse eintritt, um einer äufserst dünnen Platinplatte Festig-

(1) Phil. Mag. [3] XXXI, 81; Ausz. in Pogg. Ann. LXXII, 495; Arch. ph. nat. 1847, 47.

Volta'sche Combinationen.

keit zu verleihen, so lange die Platinirung hält, dieselbe electromotorische Kraft wie die Grove'sche besitzt, und hätte diefs kaum bestätigender Versuche bedurft. In Beziehung auf Haltbarkeit bei häufig wiederholtem Gebrauche scheint jedoch das platinirte Blei den Anforderungen von Callan selbst nicht entsprochen zu haben, da er nach einer späteren Anzeige (1) gufseiserne Kasten zur Aufnahme der Salpetersäure oder eigentlich eines Gemisches von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure anwendet. Er setzte 577 Elemente mit Kasten von Gufseisen zusammen und erhielt dadurch begreiflicher Weise aufserordentlich kräftige Wirkungen. Poggendorff bemerkt hinsichtlich dieses Apparates, dafs, wenn auch das Gufseisen, so weit es mit Flüssigkeit bedeckt ist, nicht oder nur wenig leidet, doch die aufserhalb liegenden Theile durch die salpetrigen Dämpfe sehr bald völlig zerfressen werden müssen.

Es scheint demnach, dafs weder das platinirte Blei, noch das Gufseisen geeignet ist, in Beziehung auf Wohlfeilheit und wirkliche Brauchbarkeit die Bunsen'schen Kohlencylinder zu ersetzen.

Eine wirkliche Verbesserung der constanten Kette, die man Callan verdankt, ist aber der von ihm zuerst empfohlene Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu der Salpetersäure, wodurch nicht nur das Leitungsvermögen erhöht, sondern auch die Beständigkeit der Kette auf viel längere Zeit und in der That fast bis zur völligen Abnutzung der Salpetersäure erhalten wird.

Eine sehr kräftig wirkende galvanische Kette aus Platin oder Kupfer mit Kalium-Amalgam ist von J. Goodman (2) beschrieben worden. Ein Glasgefäfs wurde theilweise mit Kupfervitriol gefüllt, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt war, und in diese Flüssigkeit ein Glasrohr, am unteren Ende mit Blase geschlossen, und Steinöl enthaltend, eingesenkt. Im Glase stand ein Platinstreifen,

(1) Phil. Mag. [3] XXXIII, 49; Pogg. Ann. LXXV, 128. — (2) Phil. Mag. [3] XXXIII, 207; Arch. ph. nat. IX, 305.

Volta'sche Combinationen.

in das Steinöl wurde das Kalium-Amalgam, an einem Kupferdrahte befestigt, eingetaucht. Verband man nun das Platin mit dem einen, den Kupferdraht mit dem andern Platindrahte einer kleinen mit Schwefelsäure gefüllten Zersetzungszelle, und wurde das Kalium mit der von der Säure befeuchteten Haut in Berührung gebracht, so entstand eine kräftige und dauernde Wasserzersetzung.

Gasbatterie.

Im Jahre 1842 hat Grove (1) eine Art Volta'scher Combinationen beschrieben, welche er Gasbatterie nennt und die im Wesentlichen folgende Zusammensetzung hat. Glasröhren unten offen, oben geschlossen, mit eingeschmolzenen Platinstreifen, die zuvor platinirt worden waren, d. h. einen Ueberzug von Platinmohr (2) erhalten hatten, sind Paarweise (H und O) mit Wasserstoff und Sauerstoff gefüllt und in Glasgefäfse, die angesäuertes Wasser enthalten, eingetaucht, so jedoch, dafs das Platin eines jeden Rohrs noch mit der verdünnten Säure in Berührung steht. Das Platin des ersten Wasserstoffrohrs (H_1) wird mit dem Platin des zweiten Sauerstoffrohrs (O_2), das Platin des zweiten Wasserstoffrohrs (H_2) mit dem Platin des dritten Sauerstoffrohrs (O_3) u. s. w. und endlich das Platin des letzten Wasserstoffrohrs mit dem Platin des ersten Sauerstoffrohrs (O_1) metallisch verbunden. In der so geschlossenen Kette entsteht dann ein Strom in der Richtung vom Wasserstoff durch die Säure zum Sauerstoff, der die Nadel bewegt, Wasser zersetzt und alle andern bekannten Stromwirkungen erzeugt. — Dabei verschwinden allmählig die Gase. Ist die Kette so eingerichtet, dafs die Menge der eingefüllten und verbrauchten Gase gemessen werden kann (3), so zeigt sich zwischen der Menge des verbrauchten Wasserstoffs und Sauerstoffs so ziemlich das Verhältnifs wie 2 : 1.

(1) Phil. Mag. [3] XXI, 417; Pogg. Ann. LVIII, 202. — (2) Der Platinmohr oder das schwarze, äufserst fein vertheilte Platinpulver wird aus einer verdünnten Lösung von Platinchlorid electrolytisch auf den Platten niedergeschlagen; zu vergleichen : Pogg. Ann. LXI, 593. — (3) Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. II, 369, aus Phil. Trans. 1843, II, 91.

Wird ein Voltameter in die Gasbatterie eingeschaltet, so findet man, dafs das Volum der durch Wasserzersetzung gebildeten Gase der in jedem Röhrenpaar gleichzeitig verschwindenden Gasmenge gleich ist. — Gewifs mit Recht hat Grove aus diesen verschiedenen Thatsachen den Schlufs gezogen, dafs die Wirksamkeit der Kette von dem Gegensatze dieser beiden gasförmigen Körper abhängig sei. Es ist nämlich einleuchtend, dafs die Platinstreifen aller Wasserstoffröhren, so weit sie befeuchtet sind, und dafs eben so die Platinstreifen aller Sauerstoffröhren eine veränderte Oberflächenbeschaffenheit erfahren müssen, ähnlich derjenigen der mit Wasserstoff und Sauerstoff polarisirten und dadurch ungleichartig gemachten Platten. In der That geht der gebildete Strom, gleich wie zwischen zweien in saurem Wasser einander gegenüberstehenden und ungleichartig polarisirten Platinplatten vom Wasserstoff, welcher das Zink der gewöhnlichen Combination vertritt, durch die Flüssigkeit zum Sauerstoff. Er hat Fortdauer, weil der oxydirte Wasserstoff durch neu aufgelösten stets wieder ersetzt wird. Zugleich ist diefs, nämlich die Fortdauer, der einzige wesentliche Unterschied der Grove'schen Gasbatterie und einer aus polarisirten Platten zusammengesetzten, sogenannten Ritter'schen Ladungssäule (1). Gasbatterie

Um eine wirksame Gasbatterie zu erhalten ist die Platinirung der Platinstreifen, d. h. das Bekleiden derselben mit pulverförmigem Platin, wesentlich; offenbar weil der schwammige Ueberzug durch Capillaraction die Flüssigkeit in den Gasraum heraufzieht und dadurch die Berührungspunkte der Gase mit Flüssigkeit und Metall vervielfältigt.

Kommen die Platinstreifen aufser directe Berührung mit den Gasen, d. h. tauchen sie ganz in die Flüssigkeit ein, so dafs nur die in der letzteren aufgelösten Gastheile damit in Berührung kommen können, so hört zwar der Strom nicht ganz auf, aber er wird sehr geschwächt.

(1) Zu vergleichen : Pogg. Ann. LXI, 599.

Gasbatterie.

Als Grove die Sauerstoffröhren seiner Batterie gleich anfangs mit Flüssigkeit bis oben anfüllte, zeigte sich gleichwohl ein Strom, nur schwächer als vorher. Der fehlende Sauerstoff wurde in diesem Falle allmälig aus der Luft aufgenommen. Denn bei gänzlichem Abschlusse des atmosphärischen Sauerstoffs hörte der Strom nach einiger Zeit auf. Grove füllte nun die Sauerstoffröhren mit Stickstoff an. Jetzt hatte der Strom Fortdauer, selbst bei völligem Abschlusse der äufseren Luft. Der Stickstoff spielte hierbei keine andere Rolle, als dafs er den Raum hergab, in welchem sich nach und nach durch Diffusion etwas Wasserstoff absonderte. An dem einen (dem mit Wasserstoff umhüllten) Platinstreifen oxydirte sich also Wasserstoff, während an dem andern dasselbe Gas ausgeschieden wurde. Dieser beim ersten Blick etwas auffallende Versuch unterscheidet sich übrigens dem Wesen nach nicht im Geringsten von der schon länger bekannten Thatsache : dafs eine Zinkplatte gegenüber einer Platinplatte in reinem Zinkvitriol zur Kette geschlossen, sich oxydirt, während an dem Platin metallisches Zink abgeschieden wird.

Grove hat auch die galvanischen Wirkungen anderer Gase untersucht (1), wenn sie an die Stelle von Wasserstoff oder Sauerstoff in die Gasröhren gebracht werden. Wirkungen mit denen der Wasserstoff- und Sauerstoffbatterie vergleichbar, zeigten sich jedoch nur bei Chlor an die Stelle des Sauerstoffs und Kohlenoxyd an die Stelle des Wasserstoffs gebracht. Bei vollständigem Abschlusse der Luft gab auch Stickstoffoxyd gegenüber Sauerstoff eine deutliche Wirkung, indem es sich höher oxydirte (2). Selbst die Dämpfe von einigen Körpern wirkten auf die Bildung electrischer Ströme. So die Dämpfe, welche Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet. Ein Stück Phosphor wurde zu diesem Zwecke in das eine Gasrohr gebracht, umgeben von irgend einem indifferenten

(1) Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. II, 385. — (2) Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. II, 408, aus Phil. Trans. 1845, II.

Gase, z. B. Stickstoff oder Kohlensäure. Das andere Gasrohr war mit Sauerstoff gefüllt. Der Strom hatte Fortdauer, und Theile des Phosphors oxydirten sich allmählig. — Ein Stück Schwefel unter gleichen Umständen erzeugte keinen Strom. Wurde es aber bis zum Schmelzen erhitzt, so zeigte sich alsbald eine Ablenkung der Nadel. Gasbatterie.

Grove fand, dafs atmosphärischer Luft, die in das eine Rohr an die Stelle des Sauerstoffs gebracht worden war, während sich im andern Rohr Wasserstoff befand, nach und nach (d. h. nach mehreren Tagen) aller Sauerstoff bis auf den letzten Rest entzogen wurde, während der Stickstoff unverändert und vollständig zurückblieb. Eben so verlor ein Gasgemenge, das Wasserstoff enthielt, wenn es dem Sauerstoff gegenüber gebracht wurde, allen Wasserstoff, bis auf die letzte Spur (1). Grove empfiehlt daher den Gebrauch eines Paares der Gassäule als ein, wenn auch langsam, doch dafür um so sichrer wirkendes Hülfsmittel zu eudiometrischen Zwecken; insbesondere, wenn es darauf ankommt, recht reinen Stickstoff darzustellen oder ganz geringe Mengen von Wasserstoff oder Sauerstoff aus einem Gasgemenge zu entfernen. Poggendorff schlägt zu demselben Zwecke ein einfacheres, wiewohl auf denselben Grundsätzen beruhendes Verfahren vor (2).

Die electromotorische Kraft der Gasbatterie hat Grove, wie schon oben bemerkt wurde, und zwar aus sehr überzeugenden Gründen, von dem chemisch electrischen Gegensatze des Wasserstoffs und Sauerstoffs abzuleiten gesucht. Schönbein in Basel erachtet jedoch diese Gründe nicht für stichhaltig (3), und sucht zunächst den Einflufs des Sauerstoffs nur in einer depolarisirenden Thätigkeit, d. h. in einer Wirksamkeit derjenigen ähnlich, welche die Salpetersäure in der constanten Grove'schen Kette ausübt. Man wird erwarten, Schönbein habe diese seine Behauptung aus directen electromotorischen Mafsbestimmungen

(1) Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. II, 393. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 238. — (3) Pogg. Ann. LVIII, 361; LXXIV, 241.

Gasbatterie. geschöpft, oder er habe doch wenigstens, um eine Reihe logisch geordneter Schlüsse zu widerlegen, Gegengründe von nicht geringerem Gewichte hervorzuheben gewufst. Beides ist aber nicht der Fall. Sein Haupteinwurf besteht in der von ihm gemachten Erfahrung, dafs »eine wässerige Sauerstofflösung mit reinem Wasser (in wie weit luftfreiem ist nicht gesagt) Volta'sch verbunden, keinen Strom erzeugt oder keine wirksame Kette bildet, selbst wenn dieselbe durch Platin geschlossen werden sollte«. Schönbein will damit keineswegs beweisen, dafs Platin durch die Electrolyse nicht negativ polarisirt werden könne; seine Ansicht geht nur dahin, dafs die negative Polarisation nicht von dem an der Platinfläche abgeschiedenen Sauerstoffe, sondern von dem gleichzeitig gebildeten Ozon herrühre; von dem so vielgedeuteten, so höchstmerkwürdigen Ozon, das bekanntlich das Lieblingskind von Schönbein ist. Grove hatte nun in seiner Abhandlung ausdrücklich bemerkt, dafs der von ihm gebrauchte Sauerstoff ozonfrei war. Die Wirksamkeit des Wasserstoffs in der Gasbatterie schreibt Schönbein ebenfalls nicht dem unmittelbaren Einflusse dieses Gases zu; er vermuthet vielmehr, es möge unter dem Einflufs des Platins aus Wasserstoff und Wasser ein Wasserstoffsuboxyd entstehen, und dieses eigentlich die Ursache der positiven Polarität seyn, die das Platin in der Wasserstoffatmosphäre erlangt. Warum allerdings sollte man nicht die Auflösung des Wasserstoffs in Wasser als ein Suboxyd des Wasserstoffs betrachten dürfen?

Die oben mit Schönbein's eignen Worten angeführte Beobachtung ist übrigens unrichtig; sie wird durch zahlreiche ältere und neuere Erfahrungen widerlegt; durch Erfahrungen, welche alle darin einstimmen, dafs die Metalle, vom Platin bis zu dem so leicht oxydirbaren Zink, durch Berührung mit Sauerstoff negativ polarisirt, d. h. in einen Zustand versetzt werden können, worin sie dem negativen Ende der Reihe näher gerückt erscheinen.

Man erinnere sich unter andern der längst bekannten Erscheinung: dafs von zwei durchaus gleichartigen Metallstücken, die aber ungleichzeitig in eine Flüssigkeit eingetaucht werden, das zuerst eingetauchte, von welchem also die Luftdecke durch die Capillarwirkung des Wassers zuerst entfernt werden konnte, gegen das andere sich stets electropositiv verhält. Gasbatterie.

Hatte ein Platinstreifen auch nur einen Augenblick als + Pol der schwächsten electrischen Säule gedient, so verhält er sich, selbst wenn nicht die geringste sichtbare Wasserzersetzung stattgefunden hatte, einem anderen freien Platinstücke gegenüber als electronegativeres Metall. — Im *Edinb. new phil. Journal*, *XXXVIII.* theilt Adie einen Versuch mit, wonach gleichartige Zinkplatten mit Wasser zu einer Kette verbunden, sogleich einen Strom geben, wenn die eine Platte mit aufgelöstem Sauerstoff umgeben wurde. Dabei zeigte sich die im Sauerstoff stehende Platte immer negativ.

In allen diesen und vielen andern ähnlichen Fällen läfst sich eine vom Sauerstoff ausgeübte electromotorische Thätigkeit, als einzige denkbare Ursache der Stromerregung nicht in Zweifel ziehen. Nicht mit derselben Deutlichkeit tritt ein solcher Einflufs des freien Sauerstoffs bei ungleichartigen Metallen hervor, welche in der Zersetzungsflüssigkeit einander gegenüberstehen. Diese Frage ist vor Kurzem von W. Beetz (1) untersucht worden. Der Verfasser zeigt, dafs wenn die electrolytische Flüssigkeit Wasser ist, Abschlufs von Luft oder Sauerstoff auf Seite des electronegativen Metalls stets eine Abnahme der anfänglichen Stromstärke bis zu einem gewissen Minimum zur Folge hat, und dafs durch Zutritt von Sauerstoff zu dem electronegativen Metalle die Stromstärke sogleich wieder vermehrt und selbst weit über den anfänglichen Werth gehoben werden kann. Diese Versuche beweisen allerdings, dafs ein wesentlicher Theil der Wirksamkeit des freien Sauerstoffs

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 381.

darin bestanden haben mufs, die negative Metallplatte im Ursprungszustand zu erhalten. Beetz geht jedoch zu weit in seinen Folgerungen, indem er eine gleichzeitige Vermehrung der electromotorischen Kraft, bewirkt durch die Gegenwart des Sauerstoffs, unbedingt ausschliefst. Die Entscheidung dieser Frage kann nur aus electromotorischen Messungen hervorgehen.

Passivität. Ueber die Passivität des Eisens sind in den letzten Jahren mehrere Untersuchungen mitgetheilt worden : von W. Beetz (1), von W. Rollmann in Halle (2) und von Gust. Wetzlar (3), der bekanntlich zuerst und schon im Jahre 1827 dieses eigenthümliche Verhalten ausführlich beschrieben hat. Alle diese Arbeiten bestätigen im Wesentlichen die schon öfter aufgestellte und eben so oft wieder verlassene Ansicht : dafs die Passivität von einer dünnen Oxydhaut herrühre, womit sich das Eisen unter gewissen Bedingungen überziehe und wodurch es einerseits einen Theil seiner Leitfähigkeit verliere, andererseits aber auch dem direkten Angriffe der Salpetersäure und anderer oxydirender Flüssigkeiten mehr entzogen werde.

Es ist einzusehen, dafs Eisen mit einer Oxydschicht überzogen ein dem passiven Eisen ähnliches Verhalten zeigen mufs. Aber wie läfst sich die Entstehung dieser schützenden Oxydhaut erklären bei blankem Eisen, das mit Platin verbunden und in Salpetersäure getaucht sogleich passiv erscheint, welches, so lange es mit dem Platin zu einer galvanischen Kette geschlossen bleibt, einen nie unterbrochenen, wenn auch schwachen Strom entwickelt, und sich dabei zwar sehr langsam aber nach und nach vollständig in der Säure auflöst? Wie läfst sich überdiefs die Oxyddecke mit der Thatsache vereinen, dafs der in Salpetersäure erlangte passive Zustand gewöhnlich schon durch Abspülen mit reinem Wasser wieder entfernt werden kann?

(1) Pogg. Ann. LXVII, 186. — (2) Pogg. Ann. LXXIII, 406. — (3) Pogg. Ann. LXXIII, 417.

Wiedervereinigung der Gase im Voltameter.

Jacobi (1) hat gefunden, daſs in dem Voltameter eine allmälige Wiedervereinigung der darin erzeugten Gase selbst dann statt hat, wenn die Elektroden von Platin immer mit Flüssigkeit bedeckt sind und also mit dem Gasgemenge nicht in unmittelbarer Berührung stehen. Auch wenn atmosphärische Luft in dem Voltameter enthalten ist, verringere sich ihr Volum unter dem Einfluſs der Elektroden von Platin, doch weniger rasch, als dieſs bei Knallgas der Fall ist.

Leitungswiderstand.

Unsere Kenntnisse in der galvanischen Electricitätslehre sind in den letzten Jahren durch zahlreiche, zum Theil sehr genaue Maſsbestimmungen erweitert worden. Die Entdeckung constant wirkender Ketten, die Vervollkommnung der galvanischen Meſsinstrumente, die Erfindung des Stromregulators, die man Wheatstone und Jakobi verdankt, führten zu vereinfachten Methoden der Messungen und trugen wesentlich bei, der Ausführung selbst in weniger geübten Händen Sicherheit und Zutrauen zu verleihen.

Der Stromregulator, dessen äuſsere Einrichtung je nach Bedürfniſs mancherlei Abänderungen zuläſst, besteht, wie bekannt, in der Hauptsache aus einer Drahtmasse, die in den Kreislauf der galvanischen Kette eingeschaltet und, so oft es nöthig erscheint, ohne die geringste Unterbrechung des Stroms, rasch verlängert, verkürzt oder auch ganz ausgeschlossen werden kann. Ist dieser Regulatordraht durch seine ganze Masse gleichartig, läſst sich die eingeschaltete Länge jeden Augenblick leicht und genau abmessen, so ist dadurch ein höchst einfaches Mittel gegeben, alle leitende Bestandtheile der Kette, feste wie flüssige, als Drahtlängen derselben Art zu berechnen, also den ganzen Leitungswiderstand der Kette auf eine Länge Regulatordraht zurückzuführen.

(1) Petersb. Acad. Bull. VII, 161; Ann. ch. phys. [3] XXV, 215; Pogg. Ann. LXX, 105; Compt. rend. XXVII, 628; Instit. 1848, 398; Arch. ph. nat. X, 56.

Leitungswiderstand.

Denkt man sich einen Leiter von unbekanntem Widerstande in eine Kette von constanter Kraft eingeschaltet, dann, nachdem man die Ablenkung der Galvanometernadel beobachtet hat, wieder entfernt und durch Einführen von Regulatordraht in der Weise ersetzt, dafs die vorher beobachtete Ablenkung der Nadel genau wieder erscheint, so giebt die hierzu erforderliche Drahtlänge einen Ausdruck für den Widerstand jenes Leiters. Auf diese Art läfst sich der Regulatordraht als gemeinschaftliches Mafs zur Vergleichung des Widerstandes der verschiedenartigsten Leiter gebrauchen.

Dieses Hülfsmittel zur Bestimmung von Leitungswiderständen wird gegenwärtig häufig benutzt.

Nach diesem Verfahren hat Buff den Leitungswiderstand der folgenden Körper gemessen :

Silber, chemisch rein . . .	1,000
Kupfer, chemisch rein . . .	1,048
Kupfer des Handels	
Erste Sorte	1,227
Zweite Sorte	1,579
Neusilber	12,401

Das reine Silber war eigens zu diesem Zwecke, im chemischen Laboratorium zu Giefsen, dargestellt. Das reine Kupfer war mit grofser Sorgfalt auf galvanischem Wege bereitet, aber gleichwohl nicht absolut frei von Eisen. Die chemische Analyse zeigte darin 0,02 pC. Die erste Sorte des Handelskupfers enthielt 0,22 pC. Eisen; die zweite Sorte neben einer Spur von Eisen 0,20 pC. Blei und 0,26 pC. Nickel.

Die Querschnitte der verwendeten Drähte wurden sämmtlich aus dem Gewichte abgemessener Drahtlängen und deren spec. Gewichte abgeleitet.

Einen dem vorher beschriebenen ähnlichen Weg hat Horsford aus Albany (1) eingeschlagen, um den Leitungswiderstand einiger flüssiger Körper bei einer Temperatur

(1) Pogg. Ann. LXX, 238; Sill. Am. J. [2] V, 86.

von 18—20° C. zu messen. Zur Aufnahme der zu prüfenden Flüssigkeiten diente ihm ein viereckiger Trog von festem und dichtem Holze, 0,3 Meter lang, 0,075 Meter breit und eben so tief; er war im Innern mit Schellackfirnifs dick überzogen, um das Eindringen der Flüssigkeit zu verhindern oder doch möglichst zu verzögern. Auf diesem Troge lagen zwei Brettstücke, von welchen das eine fest safs, das andere verschiebbar war. Sie dienten die in die Flüssigkeit eintauchenden Platten zu halten und nach Befinden deren Abstand zu verändern. Die Platten, von gleicher Gröfse wie der Querschnitt des Kastens, wurden an Kupferstreifen festgeklemmt, welche ihrerseits wieder an den Brettstücken angeschraubt waren und mit den Endpunkten einer constanten galvanischen Kette in Verbindung standen. Die Stromstärken wurden mittelst einer in die Kette eingeschalteten Tangentenbussole gemessen. Leitungswiderstand.

Der Gang des Versuchs fand in der Weise statt, dafs man zwei Platten in dem mit Flüssigkeit ganz oder theilweise angefüllten Troge einander genau parallel, zuerst gewöhnlich auf 2,5 Centimeter Entfernung, gegenüberstellte, dann die Kette schlofs, und mit Hülfe des Stromregulators die Nadel der Tangentenbussole auf einen bestimmten Grad richtete. Hierauf vergröfserte man den Abstand beider Platten durch Verrücken der einen, und sah zu, wie viel Regulatordraht aus der Kette herausgenommen werden mufste, um den anfänglichen Ausschlag der Nadel wieder zu erhalten. Es ist einleuchtend, dafs alsdann die Vergröfserung der Flüssigkeitsschicht einen genau eben so grofsen Widerstand bewirkte, wie der abgewickelte Draht, und zwar ganz unabhängig von dem Einflusse der Polarisation.

Horsford rechtfertigte durch seine Versuche die frühere, durch directe Versuche jedoch vordem noch nicht bestimmt erwiesene, Annahme, dafs der Leitungswiderstand des Flüssigen von der Stromstärke unabhängig, der Länge der flüssigen Schicht direct und dem Querschnitte derselben umgekehrt proportional sei.

Leitungswiderstand.

Hier folgen die von ihm für den Leitungswiderstand einiger chemisch reinen Auflösungen gefundenen Zahlen.

Namen und Beschaffenheit der Flüssigkeit.	Leitungswiderstand, der des reinen Silbers = 1.
Schwefelsäure von 1,10 spec. Gew.	938500
„ „ 1,15 „ „	840500
„ „ 1,20 „ „	696700
„ „ 1,24 „ „	696700
„ „ 1,30 „ „	696700
„ „ 1,40 „ „	1023400
Chlornatriumlös. 27,6 Grm. in 500 C.C. Wasser	7157000
„ 21,3 „ „ „ „ „	9542000
„ 10,65 „ „ „ „ „	18460000
„ 5,325 „ „ „ „ „	34110000
Chlorkaliumlös. 27,7 „ „ „ „ „	7168000
Kupfervitriollösung, 100 C.C. enthalten 15,093 Grm. CuO SO_3	12058000
Dieselbe Salzmenge im doppelten Volume Flüssigkeit	17490000
Zinkvitriollösung, 100 C.C. enthalten 7,287 Grm. ZnO SO_3 HO	23515000

Edm. Becquerel hat das Leitungsvermögen starrer und flüssiger Körper untersucht und sich dazu eines Differenzialgalvanometers bedient (1). D. h. der Strom einer galvanischen Kette, in zwei Arme gespalten, wurde in diesen so geleitet, dafs sie in entgegengesetzter Richtung um die Galvanometernadel herumliefen, folglich nur mit dem Unterschiede ihrer Stärke auf dieselbe einwirken konnten. Mit Hülfe eines Wheatstone'schen Rheostats oder Stromregulators, der in die eine Verzweigung eingeschaltet war, konnte das Gleichgewicht beider Stromtheile hergestellt, folglich die Nadel in ihrer Ruhelage erhalten oder doch immer in dieselbe zurückgeführt werden. Diefs geschah, erst allein, dann nachdem in den andern Arm der auf sein Leitungsvermögen zu prüfende Körper eingeschaltet war. Der Widerstand des letztern wurde also unmittelbar mit dem einer Länge Regulatordraht verglichen.

(1) Ann. ch. phys. [3] XVII, 242; im Ausz. Pogg. Ann. LXX, 243.

Auf diese Weise sind die folgenden Bestimmungen bei 12°—13° C. erhalten worden. Leitungswiderstand.

	Leitungsvermögen bei gleichem Durchmesser im gehärteten Zustande.	ausgeglühten Zustande.
Silber, rein, aus Chlorsilber reducirt	93,448	100,000
Kupfer, electrochemisch gefällt, dann geschmolzen	89,084	91,439
Gold, rein	64,385	65,458
Kadmium	24,574	—
Zink	24,164	—
Zinn	13,656	—
Palladium	13,977	—
Eisen	12,124	—
Blei	8,245	—
Platin	8,042	—
Quecksilber	1,8017	—

Die mittleren Durchmesser der gewählten Drähte sind mittelst eines Mikrometers unter dem Mikroscope gemessen.

Um die Abnahme des Leitvermögens bei höheren Temperaturen zu prüfen, wurden die Drähte, spiralförmig gewunden, doch ohne dafs die einzelnen Windungen in leitende Berührung kommen konnten, in ein Oelbad getaucht. E. Becquerel gelangte zu dem Schlusse, dafs die Abnahme des Leitungsvermögens mit der Zunahme der Temperatur proportional gehe. Dieser Folgerung widersprechen jedoch die Ergebnisse seiner eignen Versuche. Auch stimmen ältere, jedoch sehr genaue Messungen, welche Lenz (1) mittelst magnet-electrischer Ströme ausgeführt hat, nicht damit überein.

Ueber die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes der Metalle von der Temperatur hat auch J. Müller (2) in Halle nach einer der von E. Becquerel angewendeten sehr ähnlichen Methode einige Versuche angestellt, wobei er ein sehr sicher gehendes, von Hankel (3) construirtes, Differenzialgalvanometer gebrauchte. Seine Messungen erstrecken sich jedoch nur auf Eisen, Zink und Quecksilber zwischen den Temperaturgrenzen von 18 bis 158° C. Für

(1) Pogg. Ann. XLV, 119. — (2) Pogg. Ann. LXXIII, 434. — (3) Pogg. Ann. LXIX, 256.

Leitungswiderstand.

Eisendraht erhält er fast genau dieselben Resultate, wie früher Lenz. Auch bei den beiden andern Metallen findet er den Widerstand nicht mit der Temperatur proportional zunehmend. Doch ist die Abweichung sehr gering.

Um das Leitungsvermögen flüssiger Körper unabhängig von der Polarisation kennen zu lernen, hat E. Becquerel (1) in jeden der beiden Arme des gespaltenen Stroms (siehe S. 288) eine Säule von ein und derselben Flüssigkeit eingeschaltet, und das Gleichgewicht hergestellt, erst für sich, und dann, nachdem in den einen Arm ein Draht von bekanntem Widerstand eingefügt worden war. Das Stück, um welches hierzu die in demselben Arme befindliche Säule verkürzt werden mufste, lehrte nun den Widerstand der Flüssigkeit kennen.

Er erhielt folgende Resultate :

	Dichtigkeit.	Temperatur.	Leitvermögen.	Widerstand.
Silber, rein, ausgeglüht	—	0°,00	100000000	1
Wasser, gesättigt mit schwefelsaurem Kupfer	1,1707	9 ,25	5,42	18450000
Wasser, gesättigt mit Chlornatrium bei 9°,5 C.	—	13 ,40	31,52	3173000
Wasser, gesättigt mit salpeters. Kupfer	1,6008	13 ,00	8,995	11120000
Wasser, gesättigt mit schwefels. Zink	1,4410	14 ,40	5,77	17330000
250 Grm. Wasser m. 30 Grm. Jodkalium	—	12 ,50	11,20	8928000
220 C.C. Wasser und 20 C.C. Schwefelsäure mit 1 At. Wasser . . .	—	19 ,00	88,68	1128000
Käufliche Salpetersäure von 36° B. .	—	13 ,10	93,77	1066000
20 Grm. Antimonchlorür, 120 C.C. Wasser und 100 CC. Salzsäure .	—	15 ,00	112,01	892800

Einflufs des Sättigungsgrades.

	Salzgehalt in gleich. Volum	Leitungsvermögen.	Widerstand.
Schwefelsaures Kupferoxyd.			
Gesättigte Lösung	1	5,42	18450000
„ „ verdünnt zum 2fachen Volum	1/2	3,47	28820000
„ „ „ „ 4fachen „	1/4	2,08	48080000
Chlornatrium.			
Gesättigte Lösung	1	31,52	3173000
„ „ verdünnt zum 2fachen Volum	1/2	23,08	4333000
„ „ „ „ 3fachen „	1/3	17,48	5721000
„ „ „ „ 4fachen „	1/4	13,58	7364000
Salpetersaures Kupferoxyd (Dichte = 1,6008) .	1	8,995	—
„ „ verdünnt zum 3/2fachen Volum	2/3	16,208	—
„ „ „ „ 2fachen „	1/2	17,073	—
„ „ „ „ 4fachen „	1/4	13,442	—
„ „ (Dichte = 1,085) . . .	—	8,979	—

(1) Ann. ch. phys. [3] XVII, 267; Pogg. Ann. LXX, 250.

Das Leitungsvermögen flüssiger Körper ändert sich auch mit der Temperatur, und zwar im umgekehrten Sinne wie bei den Metalldrähten; d. h. es vermehrt sich bei zunehmender Erwärmung. Die Thatsache ist längst bekannt, aber Messungen fehlten bisher. E. Becquerel (1) schliefst aus seinen nicht zahlreichen Versuchen über diesen Gegenstand, dafs die Zunahme des Leitungsvermögens mit derjenigen der Temperatur proportional fortschreite. Diese Annahme kann jedoch nur als eine grobe Annäherung gelten. Aus einer weit ausführlicheren, jedoch ebenfalls noch unvollendeten Arbeit Hankels (2) ergiebt sich, dafs der Leitungswiderstand der Flüssigkeiten durch Erwärmen sehr bedeutend vermindert wird, dafs diese Verminderung aber der Temperaturveränderung nicht proportional geht, sondern für einen bestimmten Temperaturunterschied um so gröfser ist, je mehr man sich dem Nullpunkte nähert. Uebrigens scheinen die verschiedenen Flüssigkeiten in diesen Veränderungen einen ziemlich übereinstimmenden Gang darzubieten und nur darin von einander abzuweichen, dafs diejenigen Lösungen, welche eine gröfsere Menge der Salze aufgelöst enthalten, auch eine gröfsere Aenderung in ihrer Leitungsfähigkeit für dieselben Temperaturunterschiede erleiden. Bemerkenswerth ist es, dafs bei concentrirter Zinkvitriollösung, gleich wie bei concentrirter Schwefelsäure, mäfsiger Wasserzusatz das Leitungsvermögen vergröfsert, stärkere Verdünnung aber es mehr und mehr vermindert. Leitungswiderstand.

Ueber den Leitungswiderstand flüssiger Körper ist auch eine Arbeit von Marié-Davy, Professor der Physik zu Montpellier, bekannt geworden (3). Er leitet den electrischen Strom durch einen mit Flüssigkeit gefüllten Glascylinder, dessen Boden mit einer geeigneten Metallplatte geschlossen war. Eine zweite Platte, von gleichem Querschnitte mit dem Cylinder, konnte auf und nieder geschoben

(1) A. a. O. — (2) Pogg. Ann. LXIX, 258; im Ausz. Arch. ph. nat. IV, 66. — (3) Ann. ch. phys. [3] XIX, 401.

Leitungswiderstand. und der jedesmalige Abstand beider Platten genau gemessen werden. In denselben Strom war eine Platinspirale so eingeschaltet, dafs sie leicht ausgeschlossen und durch entsprechende Verlängerung der flüssigen Säule ersetzt werden konnte. Es ist klar, dafs auf diese Weise der Leitungswiderstand der Flüssigkeit, ganz unabhängig von der Polarisation, auf den der Platinspirale zurückgeführt wurde. Diese Methode ist im Wesentlichen dieselbe, welche Horsford angewendet hat, und die schon vor mehreren Jahren von Wheatstone (1) empfohlen worden ist.

Zu neuen Thatsachen ist Marié-Davy nicht gekommen.

Dr. Smaasen in Utrecht hat eine analytische Untersuchung über das dynamische Gleichgewicht der Electricität in einem Körper und im unbegrenzten Raume mitgetheilt, aus welcher unter andern hervorgeht, dafs der electrische Leitungswiderstand der Erde gleich ist dem eines Cylinders von gleichem Material wie die Erde, der an Länge dem halben Radius der in die Erde eingesenkten Electroden (wenn man sich diese als sphärisch denkt) und an Querschnitt einem gröfsten Kreise dieser Electroden gleich ist. Ueber das Nähere des Inhaltes müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen (2).

Einfluss der Luft-Electricität auf telegraphische Leitungsdrähte. Bekanntlich sind die von Gaufs und Weber über Göttingen geführten telegraphischen Leitungsdrähte vor mehreren Jahren durch einen Blitzschlag theilweise abgeschmolzen worden. Einwirkungen der Luftelectricität und insbesondere der Gewitterwolken auf die durch die Luft geleiteten Kupferdrähte sind seitdem häufig beobachtet worden. An mehreren Orten hat sich während der Entladung eines Gewitters die Electricität der Wolken auf weite Strecken durch die Drähte fortgepflanzt; mehrmals sind sogar die telegraphischen Zeiger dadurch in Bewegung

(1) Pogg. Ann. LXII, 580. — (2) Pogg. Ann. LXXII, 435.

gesetzt worden. Nachrichten hierüber findet man an den unten angezeigten Orten (1).

Polarisation. Eine der wesentlichsten Schwierigkeiten, womit die Physiker vor der Entdeckung der constanten Kette bei galvanisch-electrischen Messungen zu kämpfen hatten, war die grofse Veränderlichkeit in der Stärke der Ströme, welche man einer eigenthümlichen, durch den Strom selbst herbeigeführten Oberflächenbeschaffenheit der eingetauchten Platten, der *Polarisation*, zuschrieb. Später glaubten mehrere Physiker nach Fechner's Vorgang noch einen besonderen *Widerstand des Uebergangs* annehmen zu müssen, den der Strom beim Eintritte aus festen in flüssige Leiter und umgekehrt erfahre; während Andere, Ohm an der Spitze, der Ansicht Geltung zu verschaffen suchten, dafs die Thatsache der galvanischen Polarisation allein vollkommen genüge, um alle mit dem Uebergangswiderstande zusammenhängende Erscheinungen zu erklären. Diese letztere Ansicht der Sache gewann an Wahrscheinlichkeit, je mehr es gelang, das eigentliche Wesen der Polarisation zu erforschen. Man fand, dafs dieselbe in allen Fällen in einer Ablagerung fremdartiger Bestandtheile auf der Oberfläche der Platten ihren Grund hat; man sah ein, dafs eine solche Ablagerung die jedesmalige unmittelbare und nothwendige Folge des Stroms und der Zersetzung der Flüssgkeit sein mufs; man überzeugte sich, dafs durch die Entfernung der fremdartigen Theile die ursprüngliche Stromstärke stets wieder hergestellt werden konnte.

Eine Platinplatte z. B., die als negatives Glied einer galvanischen Kette von Kupfervitriol umgeben ist, beginnt mit dem Eintritte des Stroms sich mit metallischem Kupfer zu bedecken; in Zinkvitriol getaucht, erhält sie allmählig einen Zinküberzug. Hinsichtlich ihres electrischen Verhaltens mufs sie also mehr und mehr die Beschaffenheit, im

(1) Compt. rend. XXIII, 546; XXIV, 980; Phil. Mag. [3] XXX, 186; Arch. ph. nat. IV, 298; Pogg. Ann. LXXI, 358; LXXIII, 609; LXXVI, 135.

Polarisation. ersten Falle einer Kupferplatte, im zweiten einer Zinkplatte annehmen, d. h. die Triebkraft des Stroms mufs sich vermindern.

Wird in einer galvanischen Kette verdünnte Schwefelsäure oder eine alkalische Lösung zersetzt, so umhüllt sich die negative Polplatte mit Wasserstoff, ähnlich wie vorher mit Kupfer oder Zink; die electropositive Polplatte, wenn sie nicht in der Flüssigkeit aufgelöst wird, scheidet Sauerstoffgas aus und bedeckt sich damit. Nun bildet Sauerstoff das electronegative Ende der Spannungsreihe. Wasserstoff steht nach der positiven Seite hin jedenfalls über dem Zink (1). Liefse sich annehmen, dafs die erwähnten Gasablagerungen sich in solcher Dichtigkeit ansammeln könnten, dafs dadurch die unmittelbare Berührung der metallischen Oberfläche mit der Flüssigkeit aufhörte, so würden in letzterer nicht mehr zwei Metallplatten, sondern gleichsam eine Wasserstoffplatte und eine Sauerstoffplatte einander gegenüberstehen. Es ist einleuchtend, dafs dadurch eine electromotorische Kraft entstehen müfste, in der Richtung entgegengesetzt der ursprünglich vorhandenen, und hinsichtlich der Gröfse ihrer Wirksamkeit diejenige der Kupfer-Zinkkette und selbst diejenige der Kohlen-Zinkkette bedeutend übertreffend. Die electrische Erregungskraft des Wasserstoffs zu Sauerstoff bezeichnet also die Grenze der Stärke, welche der Widerstand der Polarisation möglicher Weise erreichen kann, die er jedoch selbst unter den günstigsten Verhältnissen wohl niemals wirklich erreicht.

In der gewöhnlichen (unbeständigen) Zink-Kupfer- oder Zink-Platinkette mit verdünnter Schwefelsäure geschlossen, wird nur das electronegative Metall und zwar durch Wasserstoff polarisirt. Der Wasserstoff ist positiv gegen das Zink. Eine Wasserstoffhülle von hinlänglicher Dichtigkeit müfste daher die Umkehrung des Stroms zur Folge haben. Eine Polarisation von dieser Stärke kann jedoch unter gewöhnlichen Umständen nicht vorkommen, weil die secundäre

(1) Ann. Ch. Pharm. XLI, 136.

electromotorische Thätigkeit unmöglich gröfser werden kann, als die primäre, durch welche sie hervorgerufen worden. In einer Kette, gebildet aus Zink mit irgend welchem electronegativeren Metalle, wird daher der Strom immer vom Zink durch die Flüssigkeit zu dem andern Metalle gehen; aber man sieht ein, dafs während der Fortdauer des Stroms und der Zersetzung die Polarisation so lange zunehmen mufs, bis endlich, bei immer abnehmender Stromstärke, die noch bleibende Quantität der Zersetzung sich mit derjenigen Gasmenge ins Gleichgewicht gesetzt hat, welche jeden Augenblick, sei es durch ihr Expansivvermögen, sei es durch die auflösende Kraft der Flüssigkeit, von der Metallplatte wieder entfernt wird. Polarisation.

Es ist hiernach vorauszusehen, dafs die durch Wasserstoff oder Wasserstoff und Sauerstoff im Kreislaufe einer Kette bewirkte Polarisation mit der Gröfse der electomotorischen Kraft der Kette selbst zunehmen mufs, jedoch nur so lange, bis die oben erwähnte Grenze erreicht oder nahe erreicht ist.

Wheatstone war der Erste, welcher den Widerstand der Polarisation in der Bedeutung einer electromotorischen Gegenkraft wenn nicht erkannt, doch in die Ohm'sche Formel eingeführt und dieser dadurch die Gestalt:

$$Q = \frac{nK - p}{nR + r}$$

gegeben hat (1). Die Gröfse und der Einflufs dieser Gegenkraft unter verschiedenen Verhältnissen ist von mehreren Physikern näher bestimmt worden (2). Alle bekannt gewordenen Untersuchungen stimmen darin überein, dafs die durch Wasserstoff und Sauerstoff bewirkte Polarisation

(1) Pogg. Ann. LXII, 533, aus den Phil. Trans. 1843. — (2) Daniell in Pogg. Ann. LX, 387, aus den Phil. Trans. 1842; Lenz in Pogg. Ann. LIX, 226. 407; Lenz und Saweljew in den Ann. ch. phys. [3] XX, 184; Poggendorff in Pogg. Ann. LXI, 606; LXVII, 528, (auch Ann. ch. phys. [3] XX, 217); Pogg. Ann. LXX, 178; Svanberg in Pogg. Ann. LXXIII, 298; Buff in den Ann. Ch. Pharm. XLV, 137; Pogg. Ann. LXXIII, 497.

Polarisation. der Platinplatten, so oft eine lebhafte Wasserzersetzung eingetreten ist, einen fast unveränderlichen, oder genauer ausgedrückt mit der Stromstärke kaum bemerkbar zunehmenden Werth annimmt. Abstand der Platten, Gröfse und Einsenkungstiefe sind ohne Einflufs, insofern nur an allen Punkten die Gasentwicklung lebhaft ist. Bei schwächeren Strömen dagegen, die von keiner direct wahrnehmbaren oder doch nur von sehr geringer Wasserzersetzung begleitet sind, vermehrt sich die Polarisation mit der Stromstärke.

Der Zahlenwerth der Polarisation, wenn sie ihre gröfste Stärke erreicht hat (Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure vorausgesetzt) übersteigt das 1½fache der Kraft eines constanten Kohlen-Zink- oder Platin-Zinkelementes und erreicht also nahe die dreifache Kraft eines constanten Kupfer-Zinkelementes. Hiernach wird es vollkommen begreiflich, dafs um eine wirksame Wasserzersetzung in einer Zersetzungszelle mit Platinplatten zu erhalten, nicht weniger als zwei Kohlen-Zinkelemente und nicht weniger als drei Kupfer-Zinkelemente angewendet werden können. Wenn indessen die Zersetzungszelle aus zwei durch eine poröse Wand getrennten Abtheilungen besteht, deren eine mit Aetzkali, die andere mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, und wenn dieser voltametrische Apparat mit der galvanischen Kette so verbunden wird, dafs der Sauerstoff sich an der ins Aetzkali tauchenden Platinplatte, der Wasserstoff sich an der in die Säure tauchenden Platinplatte entwickeln mufs, so wird nach Poggendorff eine kräftige Wasserzersetzung durch ein einziges Grove'sches und selbst schon durch ein Daniell'sches Paar vermittelt (1).

Poggendorff hat die sonderbare Beobachtung gemacht, dafs platinirte Platinplatten in einer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Zersetzungszelle eine sehr viel geringere Polarisation erleiden, als Platten im gewöhnlichen,

(1) Berl. Acad. Ber. 1847, 440, auch Pogg. Ann. LXXI, 132, im Ausz. Arch. ph. nat. V, 278.

blanken Zustande. Bei genauerer Messung ergaben sich folgende Resultate: (1) Polarisation.

1) Das Polarisations-Maximum bei den platinirten Platten ist etwa um ein Viertel seines Werthes geringer als bei den blanken Platten, und übertrifft daher nur wenig die Kraft einer einfachen Grove'schen Kette.

2) Die Polarisation bei den platinirten Platten wechselt mit den Aenderungen der Stromstärke weniger, als bei den blanken.

3) Sie gelangt bei den ersteren schneller zu ihrem Maximum, als es bei den letzteren gewöhnlich der Fall ist, wenigstens wenn sie nicht einen hohen Grad der Reinheit besitzen.

Poggendorff wurde auf dieses Verhalten der platinirten Platten dadurch aufmerksam gemacht, dafs sie als Electroden mit einem einfachen Grove'schen Paare verbunden, eine sehr auffallend gröfsere Ausbeute an Gas gaben, als blanke Platten. De la Rive hatte übrigens dieselbe Erscheinung schon im Jahre 1843 wahrgenommen (2).

Auch in verschiedenartigen Flüssigkeiten, durch deren Electrolyse Wasserstoff und Sauerstoff ausgeschieden werden, ist die Polarisation, gleiche Stromstärken vorausgesetzt, nicht gleich grofs. So bewirkt eine Lösung von reinem Aetzkali, und ebenso Glaubersalzlösung, einen im Verhältnifs von 120 : 100 gröfseren Widerstand, als verdünnte Schwefelsäure. Der Grad der Concentration ist ohne Bedeutung.

Bei steigender Temperatur der Zersetzungsflüssigkeit nimmt die Polarisation ab, wie Poggendorff zuerst wahrgenommen und Dr. E. Becker in Giefsen in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit durch genaue Messungen bewiesen hat.

Man hat gefunden, dafs die Polarisation mit der Natur des eingetauchten Metalls bald mehr bald weniger merklichen

(1) Pogg. Ann. LXX, 186; im Ausz. Arch. ph. nat. V, 163. — (2) Archives d'Électricité, III, 159.

Polarisation. Aenderungen unterworfen ist. Angenommen, die positive Zersetzungsplatte bleibe fortwährend Platin, die negative sei abwechselnd Silber, Kupfer oder ein anderes dem negativen Ende der Spannungsreihe näher liegendes Metall, so zeigt sich, so lange der Zersetzungsprocefs mit Lebhaftigkeit vor sich geht, kein sehr auffallender Unterschied in der Gröfse der Gegenkraft [Svanberg (1)], obschon eine deutliche, wahrnehmbare Zunahme, vom Platin zum Silber, zum Kupfer etc. Der Unterschied wird aber sehr bemerkbar bei der Anwendung electropositiver Metalle. Entwickelte sich z. B. der Wasserstoff an einem amalgamirten Zinkstreifen anstatt an einem Platinstreifen, so erreichte die Gegenkraft (welche in diesem Falle aus der electromotorischen Thätigkeit des Wasserstoffs zu Zink und des Zinks zu Platin zusammengesetzt ist) einen fast um die Hälfte gröfseren Werth (2).

Dieser Unterschied würde nicht stattfinden, die chemische Natur des eingetauchten Metalls müfste ganz gleichgültig sein, wenn der eingetauchte Streifen durch den Wasserstoff, womit er sich umgiebt, von der Flüssigkeit vollständig isolirt werden könnte. Da diefs nun nicht der Fall ist, so ergiebt sich als nothwendige Folge, was denn auch die Erfahrung bestätigt, dafs die Polarisation in Flüssigkeiten, die mehr oder weniger mit Metallauflösungen gemischt sind, gewöhnlich einen gröfseren Werth erreicht, als in chemisch reiner, verdünnter Schwefelsäure.

A. Saweljew (3) hat die Beobachtung gemacht, dafs Platinplatten, die als Pole einer electrischen Säule gedient hatten und dadurch polarisirt worden waren, selbst wenn sie anscheinend wieder ganz homogen geworden sind, sich gleichwohl gegen magnet-electrische Ströme noch ungleichartig verhalten, d. h. je nach der Richtung dieser Ströme die Entwickelung derselben entweder schwächen oder unterstützen.

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 305; Arch. ph. nat. IV, 296. — (2) Pogg. Ann. LXXIII, 504. — (3) Pogg. Ann. LXXIII, 516.

Die neueren Arbeiten deutscher und englischer Physiker über das Wesen, den Einflufs und die Gröfse der Polarisation scheinen bis jetzt in Frankreich wenig bekannt oder beachtet worden zu sein. Marié-Davy in zwei sehr weitläufigen Abhandlungen : *Recherches expérimentales sur l'électricité Voltaique* (1), betrachtet Uebergangswiderstand und Polarisation noch als wesentlich verschiedene Dinge, und giebt für beide bestimmte Zahlenwerthe. Er kommt im Verlaufe seiner Untersuchungen zu dem Resultate, dafs das Ohm'sche Gesetz unrichtig sei, und bemüht sich das Fehlerhafte desselben zu berichtigen. Dafs der Irrthum möglicher Weise auch in seiner Betrachtungsweise und in der Ungenauigkeit seiner Versuche (für deren Zuverlässigkeit dem Leser keine Controlle gestattet ist) liegen könne, daran scheint Marié-Davy nicht gedacht zu haben. Polarisation.

Derselbe Gegenstand ist auch von dem jüngeren Becquerel (2) und zwar, wie es scheint, mit mehr Gründlichkeit bearbeitet worden. Für deutsche Leser ist jedoch in diesem Theile seiner Abhandlung nichts Neues enthalten.

A. F. Svanberg (3) hat den Einflufs untersucht, welchen die Beschaffenheit, insbesondere die Sättigungsstufe der Lösungen, worin die Platten eingetaucht sind, auf die Gröfse der electromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette äufsert. Der Einflufs der Sättigungsstufe der Kupfervitriollösung zeigte sich als unerheblich. Doch wahrscheinlich nur bei Entwickelung schwacher Ströme, da durch starke Ströme in verdünnter Kupferlösung die Kupferplatte theilweise durch Wasserstoff polarisirt wird. Wenn die Zinkplatte unamalgamirt zuerst in eine concentrirte und dann in mehr und mehr verdünnte Lösungen von Zinkvitriol gestellt wurde, stieg die Kraft allmälig im Verhältnisse von 15,6 zu 16,15. Verdünnte Schwefelsäure statt des Zink- Electromotorische Kraft.

(1) Ann. ch. phys. [3] XIX, 401. 422; XXII, 257; im Ausz. Ann. Arch. phys. nat. VII, 303. — (2) Ann. ch. phys. [3] XX, 62; im Ausz. Compt. rend. XXIV, 376; Arch. phys. nat. IV, 300. — (3) Pogg. Ann. LXXIII, 291.

Electromotorische Kraft. vitriols angewendet, bewirkte ein Sinken der Kraft bis zu 14,14. Bei Anwendung von concentrirter Glaubersalzlösung erhob sich die Kraft bis zu 16,57, und verminderte sich nur wenig, wenn diese Flüssigkeit verdünnt wurde. Die Stromstärken, aus welchen die electromotorischen Kräfte abgeleitet wurden, blieben bei allen Versuchen dieselben.

Es ist auffallend, dafs die erwähnten Ungleichheiten ganz oder doch beinahe ganz verschwinden, wenn das Zink im amalgamirten Zustande benutzt wird. Svanberg schiebt diefs auf Rechnung einer unter dem Einflusse des Quecksilbers bewirkten Polarisirung der amalgamirten Zinkplatte durch Wasserstoff. Wenn indessen der Wasserstoff einen Antheil daran hätte, so müfste sich derselbe in noch höherem Grade bei den nicht amalgamirten Platten zeigen; letztere verhalten sich indessen gerade umgekehrt, electronegativ gegen die ersteren. Diese electronegative Beschaffenheit ist bekanntlich bei stark angefressenen und unreinen Zinkplatten am gröfsten, und in diesem Umstande mag der Grund, warum nicht amalgamirte Platten in verdünnter Schwefelsäure, worin sie sogleich heftig angegriffen wurden, eine geringere electromotorische Kraft bewirkten, als in Zinkvitriol-Lösung, wohl mit gröfserer Wahrscheinlichkeit zu suchen sein, als in einer Ungleichheit der Contactwirkung verschiedenartiger Flüssigkeiten zum Zink. Denn aus mehreren Beobachtungsreihen, welche Buff (1) mitgetheilt hat, geht hervor, dafs, so oft wenigstens starke Ströme in Bewegung sind, die flüssigen Leiter im Innern der Kette, während sie durch den Strom zersetzt werden, durch Contactwirkung auf die Oberfläche der eingetauchten festen Leiter zu dem Werthe der electromotorischen Kraft keinen in Betracht kommenden Beitrag, weder im positiven, noch im negativen Sinne, zu liefern vermögen.

Wenn man ein Gefäfs durch eine poröse Wand in zwei Zellen theilt, die eine mit Schwefelsäure, die andere mit

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 507.

Kupfervitriol füllt und zwei verbundene Kupferstreifen in dieselben eintaucht, wird bekanntlich ein schwacher, jedoch andauernder Strom erhalten. Leitet man aber durch diese Kette, und selbst durch mehrere ähnlich hinter einander aufgestellte, den weit kräftigeren Strom eines einfachen Bunsen'schen Paares, dessen electromotorische Kraft vorher bestimmt worden war, so zeigt sich in der so zusammengesetzten Kette nicht die geringste Vermehrung der vorher gemessenen Triebkraft. In Folge der verstärkten Oxydation und dadurch bewirkten Verunreinigung des in die Schwefelsäure eingetauchten Kupfers bemerkt man im Gegentheil eine kleine Verminderung, die übrigens bei drei solcher Kupferstreifen hintereinander noch nicht 1 Procent der electromotorischen Kraft des Kohlen-Zinkpaares ausmachte. Electromotorische Kraft.

Ein ähnliches Verhalten zeigten amalgamirte Zinkplatten, die in Zinkvitriollösung und Schwefelsäure eingetaucht waren. Nur war in Folge der Oxydation der einen Zinkplatte, während die andere sich mit reinem Zink bedeckte, die electromotorische Gegenkraft etwas gröfser geworden. Schwefelsäure, Kupfervitriol- und Zinkvitriollösung sind die Flüssigkeiten, welche als Bestandtheile in die Daniell'sche Kette eintreten. In den vorerwähnten Thatsachen liegt demnach der Beweis, dafs die Kraft dieser Kette wesentlich nur auf der electrischen Verschiedenheit des metallischen Kupfers und Zinks beruht und durch eine electromotorische Wirkung der Flüssigkeiten auf die Metallfläche nicht verstärkt wird.

Bezeichnet man die Kraft der constanten Kohlen-Zinkkette bei Anwendung von gewöhnlicher Salpetersäure mit 7,16, so ist die der Daniell'schen Kette 4,207. Wurde die Kupfervitriollösung mit rauchender Salpetersäure vertauscht, die bekanntlich das Kupfer nicht angreift, so fand man 4,324. Die Gegenwart der Salpetersäure, so stark electropositiv sie sonst das Kupfer erregt, hat folglich, wenn starke Ströme in Bewegung sind, einen nur ganz geringen Einflufs auf Vermehrung der electromotorischen Kraft.

Electromotorische Kraft. Und selbst dieser geringe Einfluſs scheint nicht mit einer electromotorischen Thätigkeit der Salpetersäure zusammenzuhängen; denn auch andere Abwechslungen des Grundversuches (1) führten zu der Kraft 4,3 und bestätigten, daſs Schwefelsäure und Zinkvitriollösung, in welche ein Kupfer-Zinkpaar eingetaucht wird, zur electromotorischen Kraft desselben keinen merklichen Beitrag liefern.

Die Kraft des Kupfers (in verdünnter Schwefelsäure) zu Platin (in rauchender Salpetersäure) wurde = 2,995 gefunden. Hierzu 4,3, nämlich die Kraft Kupfer zu Zink addirt, giebt 7,395. Die Kraft des Zinks zu Platin in rauchender Salpetersäure unmittelbar gemessen, wurde = 7,375 gefunden. Die Kraft des Zinks zu Kohle in rauchender Salpetersäure ist 7,856.

Die Polarisation des Zinks durch Wasserstoff wurde nahe = 0,9 gefunden. Die electromotorische Kraft eines mit Wasserstoff dicht umgebenen Zinkstreifens zu Platin ist demnach 7,375 + 0,9 = 8,275. Entwickelte sich Sauerstoff am Platin, Wasserstoff am Zink, so ergab sich als verhältniſsmäſsiger Werth der Polarisation die Zahl 16,90. Die Polarisation des Platins durch Sauerstoff entspricht folglich der Zahl 16,90 — 8,275 = 8,625. Ungefähr dasselbe Resultat hat schon früher Poggendorff erhalten.

Aus electroscopischen und galvanometrischen Versuchen weiſs man, daſs ungleichartige Flüssigkeiten an ihrer Grenzfläche eine electromotorische Wirkung äuſsern. Es war daher anzunehmen, daſs schwefelsaure Metallsalze auf Schwefelsäure und Salpetersäure, und eben so beide Säuren aufeinander einen Einfluſs der Art erzeugen werden.

Derselbe kann jedoch, wenn er überhaupt vorhanden ist, nur sehr gering sein, denn es gelang nicht, die Gröſse desselben auf unzweifelhafte Weise durch das Maſs zu bestimmen. Wohl aber bemerkt man an der Berührungsfläche von Salpetersäure und Kali eine, vergleichungsweise starke, electromotorische Kraft. Um sie zu bestimmen wurde

(1) Auch vergl. man Pogg. Ann. LXX, 62.

ein Glasgefäfs theilweise mit rauchender Salpetersäure angefüllt, in die Mitte desselben eine Aetzkali haltende Thonzelle eingesetzt und in beide Flüssigkeiten Kohlencylinder gebracht. Bei geschlossener Kette wurde der an der positiven Seite auftretende Sauerstoff unter dem gleichzeitigen Einflusse der Kohle und des Kalis sogleich zur Bildung von kohlensaurem Kali verwendet, der an der negativen Seite sich absetzende Wasserstoff durch die Salpetersäure zu Wasser oxydirt. Ein durch Polarisation bewirkter Widerstand konnte sich also nicht bilden. Die electromotorische Kraft dieser Kette war 3,59. Electromotorische Kraft.

Die Bestimmung electromotorischer Kräfte aus der Stromstärke, mit Zugrundelegung des Ohm'schen Gesetzes, ist eines sehr hohen Grades der Genauigkeit fähig, aber sie ist nur bei constanten Ketten ausführbar. Vor längerer Zeit hat Poggendorff eine recht sinnreiche Methode angegeben, um auch die Kraft unbeständiger Ketten mit derselben Zuverlässigkeit, wie die der beständigen, zu messen. Sie beruht im Wesentlichen darauf, durch die Kraft eines constanten Elementes von bekanntem Werthe den Strom der inconstanten Kette gar nicht zum Ausbruch kommen zu lassen (1). Da dieses Verfahren, von Poggendorff *die Compensationsmethode* genannt, ungeachtet der Vortheile die es bietet, von andern Physikern, so weit bekannt, bisher nicht benutzt worden ist, so dürfte die folgende Auseinandersetzung, an diesem Orte, gerechtfertigt erscheinen.

Man denke sich ein beständiges, z. B. ein Grove'sches Paar (I) und daneben ein unbeständiges, z. B. ein Kupfer-Zinkpaar (II) in Schwefelsäure, deren electromotorische Kräfte verglichen werden sollen. Die Platten des ersteren seien durch einen Draht a unmittelbar verbunden. Ein zweiter Draht b, der ein empfindliches Galvanometer einschliefst, gehe von der Platinplatte des Paares I zu der Kupferplatte des Paares II; und endlich seien beide Zinkplatten metallisch verbunden. Bei dieser Anordnung ist es

(1) Pogg. Ann. LIV, 172.

Electromotorische Kraft.

einleuchtend, dafs der Strom des beständigen Paares am Verbindungspunkte der Drähte a und b sich spaltet und theilweise unmittelbar durch den Draht a, theilweise durch den Draht b und die Verbindungsstücke des Elementes II zu der Zinkplatte I zurückzukehren trachtet. Eben so theilt sich der durch das unbeständige Paar etwa entwickelte Strom. Er strebt, nachdem er den Draht b durchlaufen, an dem Verbindungspunkte der Drähte b und a, theilweise durch a, theilweise durch die Verbindungsstücke des Elementes I zu seiner Quelle zurückzukehren.

Betrachten wir nun jeden dieser Ströme für sich. Q′ und Q″ mögen ihre Stärke bei freier Entwicklung bezeichnen, K′ und K″ die zugehörigen electromotorischen Kräfte. Es sei r der Leitungswiderstand des Drahtes a, ausgedrückt in Regulatorwindungen; r′ der Widerstand des übrigen Theils der beständigen Kette, wenn man sich dieselbe unmittelbar durch den Draht a geschlossen denkt; r″ der reducirte Widerstand der unbeständigen Kette, eingeschlossen den des Drahtes b.

Der reducirte Leitungswiderstand der beiden Verzweigungen des Stromes Q′, nämlich der Drahtlängen r und r″, werde mit R′ bezeichnet, so ist der auf die gewählte Längeneinheit (eine Regulatorwindung) bezogene Querschnitt $\frac{1}{R'} = \frac{1}{r} + \frac{1}{r''}$ daher $R' = \frac{r\,r''}{r+r''}$; der gesammte Widerstand der Kette I:

$$R' + r' = \frac{rr' + rr'' + r'\,r''}{r + r''}$$

und die Stromstärke:

$$Q' = \frac{K'\,(r + r'')}{rr' + rr'' + r'\,r''}$$

Man bezeichne ferner mit R″ den reducirten Leitungswiderstand der beiden Verzweigungen r und r′ des Stroms Q″, so ist $\frac{1}{R''} = \frac{1}{r} + \frac{1}{r'}$, daher $R'' = \frac{r\,r'}{r+r'}$; der gesammte Widerstand der Kette II:

$$R'' + r' = \frac{rr' + rr'' + r'\,r''}{r + r'}$$

und die Stromstärke :

Electromotorische Kraft.

$$Q'' = \frac{K''(r + r')}{rr' + rr'' + r'r''}$$

Die durch die Verzweigungen r und r″ laufenden Theile des Stromes Q′ seien q und q″. Es verhält sich nach dem Ohm'schen Gesetze $Q' : q = \frac{1}{R'} : \frac{1}{r}$ und $Q' : q'' = \frac{1}{R'} : \frac{1}{r''}$; hieraus folgt :

$$q = Q' \frac{R'}{r} \text{ und } q'' = Q' \frac{R'}{r''}.$$

Durch die Verzweigung r″, nämlich durch die Verbindungsstücke des Elementes II und den Draht b, sucht aber auch der ganze Strom Q″ seinen Lauf, und zwar in entgegengesetzter Richtung des Zweigstroms q″ zu nehmen. Der durch den Draht b wirklich gehende Strom ist daher:

$$q'' - Q'' = Q' \frac{R'}{r''} - Q'' = \frac{K'r - K''(r + r')}{rr' + rr'' + r'r''}$$

Hat man in dem Drahte a einen Stromregulator eingeschlossen, so läfst es sich durch passende Verlängerung oder Verkürzung dieses Drahtes dahin bringen, dafs $q'' = Q''$ wird; also $K'r = K''(r + r')$ und

$$K'' = \frac{K'r}{r + r'} \quad (\alpha)$$

In diesem Falle geht also durch den Draht b gar kein Strom, die electromotorische Kraft K″ kommt nicht zur Entwicklung, und dem durch die Kraft K′ erzeugten Strome bleibt nur noch der Weg durch den Draht a offen. Es ist daher :

$$Q' = q = \frac{K'}{r' + r} \text{ und } K' = q(r' + r)$$

Diesen Werth von K′ in der Gleichung (α) gesetzt, erhält man :

$$K'' = qr \quad (\beta)$$

Kennt man folglich den Leitungswiderstand r, und ist in dem Drahte a eine Sinusbussole oder Tangentenbussole eingeschaltet, um die Stromstärke q messen zu können, so ergiebt sich die gesuchte Kraft K″ unmittelbar aus der Gleichung (β).

Electromotorische Kraft.

Bei Anstellung des Versuchs mufs die Aufmerksamkeit insbesondere darauf gerichtet sein, dafs der Zeiger des im Drahte b eingeschlossenen Galvanometers sich dauernd auf Null erhalte, und auch bei wiederholtem Oeffnen und Schliefsen der Kette unverrückt in dieser Stellung verharre. Ohne diese Vorsicht findet man den Werth von K'' durch Polarisation getrübt.

Poggendorff hat schon früher die praktische Ausführbarkeit der Compensationsmethode durch einige Versuche nachgewiesen. Neuerdings kommt er aber wieder und ausführlicher auf diesen Gegenstand zurück, entwickelt alle Erfordernisse zur praktischen Benutzung seines Verfahrens und prüft dasselbe durch zahlreiche vergleichende Versuche (1). Auch hat er dieses Verfahren benutzt, um die Richtigkeit des Gesetzes der Volta'schen Spannungsreihe einer Controle zu unterwerfen. Zu diesem Behufe wurden Streifen oder Stäbe von drei verschiedenartigen Metallen zugleich in ein und dasselbe mit Flüssigkeit gefüllte Gefäfs eingesenkt und abwechselnd paarweise auf ihre electromotorische Kraft untersucht. Sehr verschiedene Metalle in verschiedenen Flüssigkeiten wurden auf diese Weise der Untersuchung unterworfen, und dabei alle erdenkliche, bei solchen feinen Versuchen unerläfsliche Vorsichtsmafsregeln aufs sorgfältigste beachtet.

Da die Versuchsmethode auf das Nichtzustandekommen des Stroms gegründet ist, so hätte man eigentlich erwarten sollen, dafs der electromotorische Einflufs einer Flüssigkeit auf jedes der drei eingetauchten Metalle ein anderer hätte seyn müssen. Diefs war jedoch nicht, oder doch in keiner das allgemeine Gesetz störenden Weise der Fall, denn wenn auch verschiedene Flüssigkeiten die absoluten Werthe der gefundenen electromotorischen Kräfte sehr merklich änderten, so ergab sich doch eine vollständige Bestätigung des Volta'schen Gesetzes. D. h. für irgend drei aus der Reihe

(1) Berl. Acad. Ber. 1846, Juli; wovon ein Ausz. in Pogg. Ann. LXX, 60; Arch. ph. nat. IV, 399.

beliebig herausgegriffene Metalle a, b und c war immer die Summe der electromotorischen Kräfte von ab und bc gleich der electromotorischen Kraft von ac. Z. B. die electromotorische Kraft von amalgamirtem Zink zu Kupfer (beide in verdünnter Salpetersäure) gleich 16,61 gesetzt, wurde die von Kupfer zu Platin gleich 11,60, die von Zink zu Platin gleich 28,18 gefunden. Electromotorische Kraft.

Auf die drei folgenden rein theoretischen Arbeiten von G. Kirchhoff, welche sich nicht zum Auszuge eignen, müssen wir uns begnügen, den Leser hinzuweisen.

1) Ueber den Durchgang eines electrischen Stromes durch eine Ebene, insbesondere durch eine kreisförmige (1).

2) Ueber die Auflösung der Gleichungen, auf welche man bei der Untersuchung der linearen Vertheilung galvanischer Ströme geführt wird (2).

3) Ueber die Anwendbarkeit der Formeln für die Intensitäten der galvanischen Ströme in einem Systeme linearer Leiter auf Systeme, die zum Theil aus nicht linearen Leitern bestehen (3).

Man weifs, dafs jeder Theil eines geschlossenen Kreises von Leitern, die vom electrischen Strom durchflossen werden, eine Wärmemenge entwickelt, welche dem Quadrate der Stromstärke und der reducirten Länge des betreffenden Leiters proportional ist. Dieser Satz wurde zuerst von P. Riefs für die Entladungen der in Leidener Flaschen angesammelten Electricität festgestellt (4). Seine Richtigkeit für galvanische Ströme liefs sich daraus wohl mit Wahrscheinlichkeit annehmen; experimentell erwiesen wurde sie jedoch erst mehrere Jahre später von Joule (5), durch Temperaturmessungen an Drähten und Flüssigkeiten, von E. Becquerel für flüssige Körper (6) und von Lenz durch sehr sorgsame Messungen an Metalldrähten (7). Wärme-Entwickelung in Stromleitern.

(1) Pogg. Ann. LXIV, 497. — (2) Pogg. Ann. LXXII, 497. — (3) Pogg. Ann. LXXV, 189. — (4) Pogg. Ann. XL, 335; XLIII, 47; XLV, 1. — (5) Phil. Mag. [3] XIX, 260. — (6) Ann. ch. phys. [3] IX, 21. — (7) Pogg. Ann. LXI, 18.

Wärme-Entwickelung in Stromleitern.

Da nun dieses Gesetz für jeden der Kette eingeschlossenen Leiter, sei er fest oder flüssig, gleiche Geltung hat, so läfst sich erwarten, dafs es auch für die Summe aller die Kette bildenden Leiter, d. h. für die Kette selbst richtig sein werde. Durch diesen von ihm gezognen Schlufs wurde Poggendorff (1) zu den nachstehenden weiteren Folgerungen veranlafst.

Es sei r der reducirte Leitungswiderstand der ganzen Kette, q die Stromstärke, so gilt für die gesammte in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge die Gleichung: $w = q^2 r$. Verbindet man diesen Ausdruck mit der bekannten Ohm'schen Formel: $q = \frac{K}{r}$, so erhält man: $w = qK$ oder auch $w = \frac{K^2}{r}$. Die erste Gleichung zeigt, dafs für eine gegebene electromotorische Kraft die Wärmemenge wie die Stromstärke, also wie die Menge des aufgelösten Zinks, zu- und abnimmt; dafs aber für eine gegebene Stromstärke die Wärmemenge sich wie die electromotorische Kraft verhält; dafs z. B. durch ein Grove'sches Element bei gleicher Stromstärke im Gesammtumfange der geschlossenen Kette mehr Wärme entwickelt wird, als durch ein Daniell'sches, weil nämlich bei dem letzteren die reducirte Drahtlänge r kleiner ist.

Ferner ersieht man aus der zweiten Gleichung, dafs durch Verminderung des Leitungswiderstandes bei unveränderter electromotorischer Kraft die gesammte Wärmeentbindung gleich wie die Stromstärke selbst sich bis in's Unendliche steigern läfst.

Die Richtigkeit dieser theoretischen Betrachtungen hat Poggendorff durch einige recht passend gewählte Versuche auch experimentell gerechtfertigt (2).

Um die Wärmemenge, die durch den Strom in einem Metalldrahte erzeugt wird, zu messen, empfiehlt Poggen-

(1) Berl. Acad. Ber. 1847, 440; Pogg. Ann. LXXIII, 337; auszugsweise Arch. ph. nat. VIII, 204; Instit. 1848, 191. — (2) Pogg. Ann. LXXIII, 343.

dorff ein Instrument von folgender Einrichtung. Ein dünner Platindraht befindet sich in einem thermometerartigen, mit Alkohol gefüllten Behälter spiralförmig aufgerollt, und durchsetzt an zweien gegenüberliegenden Puncten die Glaswände. Man bestimmt seinen reducirten Leitungswiderstand und läfst ihn vom Strome durchlaufen. Die freigewordene Wärme geht in die Flüssigkeit über, und bewirkt dadurch eine entsprechende Verlängerung der flüssigen Säule im Thermometerrohr. Poggendorff nennt diese Geräthschaft, welche vorzüglich geeignet erscheint, die Wärmewirkung des Stroms in Metalldrähten zu studiren, *Galvanothermometer* (1). Wärme-Entwickelung in Stromleitern.

Hankel (2) hat einige Versuche angestellt, die Stärke electrischer Ströme aus der Verlängerung abzuleiten, welche ein vom Strome durchflossener Draht in Folge der Erwärmung erfährt. Die Einrichtung des von ihm zu diesem Zwecke ausgesonnenen Instrumentes läfst sich jedoch ohne Beihülfe einer Zeichnung nicht verständlich machen. Die mitgetheilten Versuche sprechen für die Brauchbarkeit desselben; auch scheint es in einigen Fällen, namentlich zur Messung solcher Ströme, welche wie die magnet-electrischen ihre Richtung verändern, vor den gewöhnlichen Galvanometern wirkliche Vorzüge zu besitzen.

E. Becquerel (3) hat die bekannten Peltier'schen Versuche über Wärme- und Kälteerzeugung an den Berührungsstellen zweier verschiedenartiger Metalle, durch welche der Strom geht, in der Absicht wiederholt, um den Einflufs kennen zu lernen, welchen dieses Verhalten auf den Leitungswiderstand beim Uebergange des Stroms aus einem Leiter in den andern äufsert. Er konnte jedoch keinen derartigen Einflufs entdecken.

Tyrtov hat bemerkt, dafs, wenn man Quecksilber als Pole einer Daniell'schen Batterie gebraucht und die Kette mit irgend einem metallischen Leiter schliefst, so

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 361. — (2) Pogg. Ann. LXXV, 206. — (3) Ann. ch. phys. [3] XX, 55.

Wärme-Entwickelung in Stromleitern.

dafs das eine Ende desselben in das Quecksilber des positiven eintaucht, das andere Ende aber nur mit der Oberfläche des negativen Pols in Berührung gebracht wird, dieses letztere Ende glühend wird und schmilzt. Verfährt man umgekehrt, so erscheint an dem Drahtende nur ein bläulicher Funke, während das Quecksilber sich stärker als vorher erhitzt und verdunstet (1).

Man erkennt sogleich die Aehnlichkeit dieses Verhaltens mit der bekannten früheren Beobachtung Neeffs (2). Tyrtov gelang es indessen nicht, dieselbe Erscheinung hervorzurufen, wenn er statt des Quecksilbers ein anderes Metall wählte. Neeff (3) bemerkt hierzu : Das Gelingen dieses Versuches erfordert, »dafs die entladende Berührung möglichst kurz dauere; denn schnell wird auch der negative Draht heifs, weil er als Leiter indifferent gegen die Pole wird und die Wärme des berührten positiven Pols leitet. Ferner mufs die Dicke des Drahts in einem richtigen Verhältnisse zur Stärke der Batterie stehen, er darf nicht zu dick sein. Am überzeugendsten stellt man den Versuch so an, dafs man mit jedem Pol einen Draht verbindet, jeden dieser Drähte zwischen zwei Finger nimmt und in raschen Wiederholungen mit dem einen Drahte den andern klopfend berührt; besser noch, wenn man den einen Draht sägeförmig vielfach einkerbt und mit dem andern senkrecht darüber hinfährt, oft und schnell diefs wiederholend.« Die erste Wahrnehmung über die Verschiedenheit des Ursprungs des electrischen Lichtes und der electrischen Wärme hat Neeff bekanntlich mit Hülfe des von ihm bereits im Jahre 1839 beschriebenen Stromunterbrechers (4) gemacht. Diese sinnreiche, in Deutschland von jedermann gekannte, bei den electrischen Telegraphen mit grofsem Erfolge angewendete Vorrichtung ist im Jahre 1847 von Herrn Froment in Paris von Neuem erfunden worden (5).

(1) Pogg. Ann. LXX, 85, aus den Petersb. Acad. Bull. V, 94. — (2) Pogg. Ann. LXVI, 414. — (3) Pogg. Ann. LXIX, 142. — (4) Pogg. Ann. XLVI, 104. — (5) Compt. rend. XXIV, 428; Arch. ph. nat. IV, 294.

Die beiden Endpuncte einer galvanischen Batterie von großser electromotorischer Kraft, einmal in Berührung gesetzt, so dafs der Strom sich entwickeln konnte, lassen sich bekanntlich, je nach der Stärke der Kette mehr oder weniger, unter dem Einflusse sehr kräftiger Säulen sogar bis auf mehrere Zolle von einander entfernen, ohne dafs die Fortdauer des Stroms dadurch unterbrochen wird. Man erblickt dann zwischen beiden Polen einen leuchtenden Bogen und gewahrt zugleich ein Ueberführen glühender Theilchen. Gerade dieser Uebergang fein zertheilter Substanz, der dem Strom als Leiter dient, vermittelt die Fortdauer desselben. Die Länge des Lichtbogens steht daher in enger Beziehung zu der gröfseren oder geringeren Leichtigkeit, mit welcher der Stoff der Pole sich zu zertheilen fähig ist [de la Rive (1)]. Ziemlich allgemein war bisher unter den Physikern die Meinung verbreitet, dafs die den Lichtbogen begleitende Ueberführung materieller Theilchen nur von dem positiven zu dem negativen Pole vor sich gehe, und die vorerwähnte Entdeckung Neeff's, dafs der positive Pol stärker als der negative erhitzt wird, schien den Schlüssel zur Erklärung dieses Verhaltens zu liefern. Lichtbogen.

Nach neueren Versuchen von van Breda in Harlem (2) ist jedoch die Sache anders, und glühende und geschmolzene Theilchen werden von beiden Polen nicht blofs gegeneinander, sondern nach allen Richtungen fortgeschleudert. Van Breda hat in verschiedenen Fällen die Gewichtsmenge der von der einen und andern Seite fortgeführten Masse bestimmt, läfst aber unentschieden, ob dieselbe nicht am positiven Pole im Uebergewicht ist.

Auch nach Beobachtungen von Maas in Namur ist die mechanische Uebertragung wägbarer Materie nicht immer vom positiven zum negativen Pol gerichtet; die Richtung der Ueberführung ist vielmehr nach ihm von der Beschaffenheit der Electroden abhängig. Es war ihm gelungen,

(1) Pogg. Ann. LXXVI, 275. — (2) Compt. rend. XXIII, 462; Pogg. Ann. LXX, 326; Arch. ph. nat. III, 32.

Lichtbogen. zwei Kohlencylinder so zuzubereiten, dafs der eine im Bruch ein feineres und härteres Korn zeigte als der andere. Wurde nun der positive Pol mit dem feinkörnigen, der negative mit dem grobkörnigen verbunden, beide nach vorne zugespitzt, so entstand bei der Bildung des Flammenbogens eine Bewegung glühender Theilchen vom negativen nach der Seite des positiven Pols. Der negative Kohlencylinder zeigte sich nachher etwas ausgehöhlt, der positive nur etwas mehr abgestumpft (1). Es ist zu verwundern, dafs der Verfasser nicht auch den Einflufs einer umgekehrten Richtung des Stroms untersucht hat.

Van Breda hat ein sinnreiches Mittel angewendet, um den Lichtbogen zu erzeugen, ohne beide Pole vorher in Berührung zu bringen. Er liefs nämlich zwischen beiden den Funken einer sich entladenden Leidener Flasche überschlagen. Poggendorff bemerkt hierzu, dafs derselbe Kunstgriff schon früher von J. Herschel und von Sturgeon benutzt worden sei. Nach de la Rive ist Daniell der Entdecker desselben. Er beruht darauf, dafs die Entladung immer mit einer Ueberführung höchst fein vertheilter Substanz verknüpft ist, welche die Kette während der zur Bildung des Bogens nothwendigen Zeit schliefst (2).

Die Abweichungen der Resultate van Breda's mit denen anderer Beobachter mögen wohl darin ihren Grund haben, dafs er den electrischen Strom zu lange im Gang liefs (siehe oben), so dafs der glühende Zustand des positiven Endpunctes sich dem negativen mittheilte; denn auch de la Rive hat bestätigt, dafs die Fortführung der Theilchen vorzugsweise vom positiven Pole ausgeht, und dafs, wenn der Lichtbogen zwischen zwei gleichartigen Metalldrähten, z. B. zwischen Platin- oder Silberdrähten, gebildet wurde, immer zuerst der positive Draht glühend wurde (3).

(1) Instit. 1849, 46; Arch. ph. nat. X, 227. — (2) Pogg. Ann. LXXVI, 273. — (3) Aus Phil. Trans. 1847, 1, in Pogg. Ann. LXXVI, 270; Arch. ph. nat. IV, 350.

Als de la Rive eine Platinplatte als positiven Pol benutzte, ihr eine Platinspitze als negativen Pol gegenübersetzte und den Lichtbogen hervorzog, so bildete sich auf dem Platin ein kreisrunder blauer Fleck, ähnlich den Nobili'schen Farbenringen. De la Rive betrachtet denselben als Resultat einer Oxydation des Platins (es ist nicht gesagt, ob dieses Platin frei von fremden Einmengungen war), weil er in einer Wasserstoffatmosphäre nicht entstand. Bei Umkehrung des Versuches bedeckte sich die Platinplatte rund um die über ihr stehende Platinspitze mit zahllosen kleinen Platinkügelchen, die, mit unbewaffnetem Auge betrachtet, einen weifsen Fleck bildeten. Bei längerer Dauer (1 bis 2 Minuten) des Versuches schmolz die Spitze des positiven Drahtes ab. Bildete dagegen der Draht wie vorher das negative Ende, so erhitzte er sich zwar, doch ohne zu schmelzen; aber die Platte wurde, wenn sie nicht sehr dick war, leicht durchbohrt. Lichtbogen.

De la Rive (1) beobachtete einen sonderbaren Einflufs des Magnetismus auf den electrischen Lichtbogen. Er verband das eine Ende der galvanischen Batterie mit einer Platte aus Platin oder einem andern nicht leichtschmelzbaren Metall, die er auf einen der Pole eines kräftigen Electromagnets legte. Wurde dann das zugespitzte Ende eines Stabs aus demselben oder einem anderen Metalle, welches mit der andern Seite der Kette zusammenhing, der Platte genähert und der Lichtbogen entwickelt, so entstand, so oft der Magnet zur Thätigkeit kam, ein vorher nicht vernehmbares Geräusch, ähnlich dem bei der Entladung einer Leidener Flasche erfolgenden; zugleich mufste die Drahtspitze der Platte genähert werden, um die Fortdauer des Lichtbogens zu erhalten.

De la Rive erklärt diese Erscheinung aus dem *Widerstande*, welchen die Materie, wenn sie noch nicht hinlänglich erhitzt ist, der Zertrennung ihrer Theilchen entgegensetzt, einem Widerstande, herbeigeführt durch eine eigen-

(1) Arch. ph. nat. IV, 355.

Lichtbogen. thümliche Veränderung, welche die Einwirkung eines Magnets in der Molekularconstitution der Substanz der Pole hervorbringt.

Die Annahme eines solchen veränderten Zustandes rechtfertigt de la Rive durch die Thatsache, dafs dicke Stäbe, nicht nur aus Eisen, sondern auch aus jedem andern Metalle, ja dafs sogar dicke Quecksilbersäulen, auf den Pol eines kräftigen Magnets gestellt, zu tönen beginnen, wenn ein starker, jedoch unterbrochener electrischer Strom hindurch geleitet wird.

Electro-thermische Zersetzung. Vor längerer Zeit (1) hat Grove zu eudiometrischen Zwecken den Gebrauch eines durch den electrischen Strom in's Glühen versetzten Platindrahts, der am obern Ende der Eudiometer-Glasglocke eingekittet ist, empfohlen, als vorzüglich geeignet, die Gase zu verpuffen oder langsam zu vereinigen, je nachdem man durch Einschaltung von Widerständen verschiedene Stromstärken anwendet, oder auch blofs die Operation gehörig leitet; denn eine geübte Hand kann nach Belieben durch blofse Aenderung der Schliefsungsintervalle die Gase verpuffen oder ruhig vereinen.

Durch eine Reihe von Versuchen, die Grove neuerdings mit diesem Eudiometer anstellte, wurde er zu der wichtigen Entdeckung geleitet, dafs Wasser durch stark glühendes Platin, gleichgültig, ob durch den electrischen Strom oder auf andere Weise in diesen Zustand versetzt, in seine gasförmigen Bestandtheile zerlegt wird (2).

Natürliches Osmium-Iridium und Palladium wirkten ähnlich wie das Platin. Kieselerde und andere Oxyde, die Grove versuchte, gaben nur zweifelhafte Resultate. Grove vermuthet, dafs die von Wollaston zuerst beobachtete nicht-polare Wasserzersetzung, welche bei der Entladung einer electrischen Batterie durch Platinspitzen in Wasser hervorgebracht wird, auf derselben Ursache beruhe, d. h. keine electrische, sondern eine Wärmewirkung sei.

(1) Phil. Mag. 1841. — (2) Aus Phil. Trans. 1847. 1, in Phil. Mag. [3] XXXI, 20. 91; Pogg. Ann. LXXI, 194. 221.

Schon im Jahre 1802 bemerkte Humphry Davy, so oft die Poldrähte einer kräftigen Säule sich unter Wasser, concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure, Alkohol, Aether, ätherischen oder fetten Oelen vereinigten, dafs im Augenblicke des Schliefsens unter lebhafter Lichtentwicklung eine Gasentbindung eintrat. Poggendorff, der diese Versuche wiederholt hat (1), fand, dafs die Erscheinung bei inniger Berührung der Drähte verschwand, bei jedem merklichen Abstande derselben gar nicht zu Stande kam, dafs es aber zwischen beiden Fällen eine Stellung gab, wobei Lichterscheinung und Gasentwicklung im Maximum waren, ohne dafs die Fortdauer des Stroms auch nur einen Augenblick unterbrochen wurde (2). Poggendorff schlofs hieraus, dafs die Erscheinung eine Wirkung der durch den Strom erzeugten Wärme sei und folglich mit der von Grove beobachteten zusammenfalle. Wirklich wurden die genannten Flüssigkeiten mit Leichtigkeit zersetzt, als man einen Platindraht hindurchführte, von genügender Dünne, um darin unter Einwirkung des Stroms zum Glühen gebracht werden zu können. Electro-thermische Zersetzung.

Hare in Philadelphia beseitigt die electrischen Theorien von Franklin, von Dufay und von Ampère durch Einwürfe, die nach seiner Meinung von grofser Erheblichkeit sind, und versucht jene Theorien durch eine andere von ihm aufgestellte zu ersetzen, wonach die electrischen Erscheinungen aus einer statischen oder undulatorischen (auf entgegengesetzter Polarität der Wellen beruhender) Polarisation abzuleiten sind (3). Neue Theorie der Electricität.

Das Gesetz der Wechselwirkung electrischer Ströme, das electrodynamische Grundgesetz, welches Ampère aufgestellt hat, war bisher nicht in allen Punkten auf scharfe und daher unzweifelhafte experimentelle Beweise gestützt. Electro-Dynamik. Electro-Dynamometer.

(1) Pogg. Ann. LXXI, 226; davon ein Ausz.: Arch. phys. nat. V, 352. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 229. — (3) Phil. Mag. [3] XXXII, 461; Sill. Am. J. [2] V, 230. 343; VI, 45.

Electro-Dynamometer. Diese Lücke in der experimentellen Electrodynamik hat W. Weber ausgefüllt, indem er die Richtigkeit des Ampère'schen Gesetzes in seiner ganzen Ausdehnung durch scharfe Messungen nachgewiesen hat (1). Er gebrauchte hierzu ein ihm eigenthümliches Mefsinstrument, von ihm *Electrodynamometer* genannt, von folgender Einrichtung: Die beiden galvanischen Leiter, deren Wechselwirkung beobachtet werden soll, bestehen in zwei dünnen mit Seide übersponnenen Kupferdrähten, welche wie Multiplicatoren ringförmig in den äufseren Höhlungen zweier cylindrisch geformter Rahmen aufgewunden sind. Der eine dieser Ringe umschliefst einen freien Raum, welcher grofs genug ist, damit der andere darin Platz finden könne, ohne die freie Beweglichkeit zu stören.

Geht nun durch die Drähte beider Ringe ein galvanischer Strom, so übt der eine auf den andern ein Drehungsmoment aus, welches am gröfsten ist, wenn ihre Mittelpunkte zusammenfallen, und wenn die beiden Ebenen, denen die Windungen der Ringe parallel sind, einen rechten Winkel bilden. Der gemeinschaftliche Durchmesser beider Ringe ist die Drehungsaxe.

Derjenige von beiden Ringen, der sich drehen soll, hängt an zwei langen dünnen Verbindungsdrähten, die senkrecht aufwärts zur Decke gehen, wo sie an zwei von einander isolirten messingenen Hacken befestigt sind. Zu denselben Hacken führen zwei Leitungsdrähte, die mit den Polen eines Electrometers in Verbindung stehen. Der electrische Strom gelangt so zu dem bewegten Ringe, ohne dafs dessen Drehung die geringste Reibung oder irgend ein anderes Hindernifs entgegensteht, aufser dem durch die bifilare Aufhängung bewirkten, dem Sinus des Drehungswinkels proportionalen Drehungsmomente. Derselbe oder auch ein anderer electrischer Strom kann durch den festen

(1) Abhandlung bei Begründung der kön. sächs. Ges. d. Wissensch., herausgeg. von der fürstl. Jablonowski'schen Gesellsch., 1846, 209; Ausz. in Pogg. Ann. LXXIII, 193.

Ring geleitet werden. Die dadurch bewirkten Ablenkungen des beweglichen Ringes werden ähnlich wie bei dem Bifilarmagnetometer aus der Entfernung gemessen. Die bewegliche Rolle trägt zu diesem Zwecke einen Spiegel. Damit sich dieselbe nicht schon durch die blofse Einwirkung des Erdmagnetismus drehen könne, mufs während der Ruhelage ihre Cylinderaxe mit dem magnetischen Meridiane zusammenfallen. Electro-Dynamometer.

Hinsichtlich der Detailbeschreibung des Electrodynamometers müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Indem W. Weber denselben Strom durch beide Ringe dieses Instrumentes und zugleich um eine Galvanometernadel führte und aus den beobachteten Ablenkungen die ablenkenden Kräfte bestimmte, gelang es ihm, die folgenden, vorher eigentlich nur hypothetischen Gesetze, nun auch experimentell darzuthun:

Die electrodynamische Kraft der Wechselwirkung zweier Leitungsdrähte, durch welche Ströme von gleicher Intensität gehen, ist dem Quadrate dieser Intensität proportional.

Für die electrodynamischen Wirkungen in die Ferne gelten gleiche Gesetze, wie für die magnetischen.

Das Electrodynamometer besitzt also die Eigenschaft, dafs, wenn ein electrischer Strom durch beide Rollen geht, die hieraus entspringende ablenkende Kraft dem Quadrate der Stromintensität proportional ist, während bei dem Galvanometer die ablenkende Kraft nur im einfachen Verhältnisse zur Stromstärke steht. W. Weber hat von dieser Verschiedenheit beider Werkzeuge eine sinnreiche Anwendung gemacht, um Stärke und Bewegungszeit solcher electrischer Ströme, welche wie der Entladungsschlag einer Leidner Batterie nur kurze Zeit anhalten, zu messen.

Läfst man einen Strom von sehr kurzer Dauer um eine Magnetnadel gehen, so verhält sich die Einwirkung wie die Gesammtmenge der in Bewegung gesetzten Electricität, oder auch wie das Product der Stromstärke in das Zeitelement. Denn die Geschwindigkeit, welche die Nadel

Electro-Dynamometer. gewinnt, ist zugleich von der beschleunigenden Kraft und von der Wirkungszeit abhängig. Erstere aber verhält sich wie die Stromstärke, d. h. wie die Electricitätsmenge, welche gleichzeitig durch jeden Querschnitt fliefst. Wächst also die Stromstärke und vermindert sich verhältnifsmäfsig die Zeit, d. h. bleibt die Electricitätsmenge ungeändert, so mufs auch stets gleiche Ablenkung erhalten werden. Aus der beobachteten Ablenkung läfst sich daher in diesem Falle unmittelbar nur die Menge der Electricität ableiten. Um auch ihre Intensität bestimmen zu können, ist es nöthig die Stromdauer zu kennen.

Geht derselbe Strom durch beide Rollen des Dynamometers, so geht die entsprechende ablenkende Kraft im zusammengesetzten Verhältnisse der Dauer und des Quadrates der Intensität; sie wird folglich, immer gleiche Electricitätsmengen vorausgesetzt, um so gröfser, je kürzer die Stromdauer. Die gleichzeitige Beobachtung der in beiden Instrumenten bewirkten Ablenkungen führt daher zu zwei von einander unabhängigen Gleichungen, von welchen die eine das Product der Dauer in die Intensität, die andere aber das Product der Dauer in das Quadrat der Intensität enthält, und aus denen somit beide Werthe abgeleitet werden können.

Weber hat versucht auf diesem Wege die Entladungszeit einer electrischen Batterie zu messen, wenn die Entladung durch eine nasse Hanfschnur von 7 Millimeter Dicke stattfand. Seine Versuche, die er indessen nur als vorläufige betrachtet, führten zu dem Resultate, dafs die Entladungszeit der Länge der nassen Schnur fast proportional war und für die Länge von 2 Metre 0,0816 Secunden betrug. (A. a. O. S. 295.) Dieses Resultat widerspricht übrigens keineswegs der von Wheastone gefundenen Geschwindigkeit der Electricität bei der Entladung durch Kupferdraht, wenn man bedenkt, dafs das Kupfer viele Millionen mal besser leitet als das Wasser.

Diese Verbindung des Dynamometers mit dem Galvanometer ist auch von Wichtigkeit in der Physiologie zur genaueren Erforschung der Nervenerregung durch galvanische Ströme. Denn es zeigt sich dabei, dafs zumal Sinnesnerven durch fortdauernde Ströme schnell abgestumpft werden, und dafs daher zu solchen Versuchen häufig momentane Ströme angewendet werden müssen. Die beobachteten Sinneseindrücke hängen dann aber weniger von der Dauer des Stromes als von seiner Intensität ab, und es ist nothwendig beide zu kennen. Electro-Dynamometer.

Das electrische Dynamometer besitzt vor dem Galvanometer den sehr bemerkenswerthen Vorzug, dafs es zur Bestimmung der Intensität einer Folge entgegengesetzter Ströme, z. B. der Inductionsströme, mit derselben Sicherheit, wie zur Bestimmung eines fortdauernd gleichgerichteten Stroms gebraucht werden kann. Geht nämlich ein Strom zugleich durch die feste und durch die bewegliche Rolle, so findet eine Umkehrung der Richtung desselben gleichzeitig in beiden Rollen statt. Die Ablenkungen der Bifilarrolle sind folglich ganz unabhängig von der Richtung der durchlaufenden Ströme. Hierdurch ist es W. Weber gelungen, Inductionsströme wahrzunehmen, welche in einer Drahtrolle durch die vibrirende Bewegung einer zum Tönen angeschlagenen magnetischen Stahlstange hervorgebracht wurden.

Die electrodynamischen Inductionserscheinungen lassen sich weder aus dem Ampère'schen Gesetze, noch aus den electrostatischen Grundgesetzen vorhersehen, dergestalt, dafs die Electricitätslehre jetzt drei Hauptclassen von Erscheinungen darbietet, deren innerer Zusammenhang bisher nicht nachgewiesen war. Dieser Nachweis ist von Weber gegeben worden. Allgemeines Inductions-Gesetz.

Nach der jetzt allgemein angenommenen Vorstellungsweise befinden sich in einem jeden Stromelemente gleiche Mengen positiver und negativer Electricität, welche sich in entgegengesetztem Sinne bewegen und dadurch jene unauf-

Allgemeines Inductions-Gesetz.

hörliche Störung und Wiederherstellung des electrischen Gleichgewichtes herbeiführen, die wir den *electrischen Strom* nennen. In zwei Stromelementen, die man insbesondere in's Auge faſst, hat man also vier Wechselwirkungen electrischer Massen in Betrachtung zu ziehen, zwei abstoſsende, zwischen den beiden positiven und zwischen den beiden negativen Massen in den Stromelementen, und zwei anziehende, zwischen der positiven Masse in dem ersten und der negativen Masse in dem zweiten, und zwischen der negativen Masse in dem ersten und der positiven in dem zweiten.

Die Resultante dieser Wirkungen würde nach den bekannten electrostatischen Gesetzen Null sein müssen, weil die gleichartigen, sich abstoſsenden, Massen den ungleichartigen, sich anziehenden, gleich sind und aus gleicher Entfernung auf einander wirken. Weber hat aber gezeigt, daſs, wenn diese Resultante nicht bloſs für den Fall der gegenseitigen Ruhe sondern allgemein für jede Bewegung beider electrischer Massen gegen einander richtig bestimmt werden soll, zu demjenigen Werthe, welchen die electrostatischen Gesetze für die Kraft geben, welche zwei electrische Massen auf einander ausüben, noch eine von ihrer gegenseitigen Bewegung abhängige Ergänzung hinzukommen muſs. Um diese Ergänzung ausfindig zu machen, stützte er sich auf die folgenden einfachen Sätze :

1) Electrische Massen, welche in entgegengesetztem Sinne bewegt werden, wirken schwächer auf einander, als diejenigen, welche in gleichem Sinne bewegt werden.

2) Zwei electrische Massen wirken desto schwächer (abstoſsend oder anziehend, je nachdem sie gleichartig oder ungleichartig sind) auf einander, je gröſser das Quadrat ihrer relativen Geschwindigkeit ist.

Der erste dieser Sätze geht unmittelbar aus der Thatsache hervor : daſs zwei Stromelemente, die in einer geraden Linie liegen, mit welcher ihre Richtung zusammenfällt, einander abstoſsen oder anziehen, je nachdem die Be-

wegung in gleichem oder entgegengesetztem Sinne stattfindet. Die relative Geschwindigkeit, oder der Unterschied der absoluten Geschwindigkeit zweier Massen, ist positiv oder negativ, je nachdem dadurch eine gegenseitige Entfernung oder Annäherung bewirkt wird. Diese Verschiedenheit des Vorzeichens äufsert aber keinen Einflufs auf die Gröfse der wechselseitigen Einwirkung. Die Gröfse der Kraft mufs daher von einer geraden Potenz, also zunächst vom Quadrate der relativen Geschwindigkeit abhängig sein. Allgemeines Inductions-Gesetz.

Ausgehend von diesen Gesetzen gelangte Weber zu einem mathematischen Ausdrucke, aus welchem sich die Fundamentalgesetze der Electrostatik und Electrodynamik mit gleicher Schärfe ableiten lassen, während mit derselben inneren Nothwendigkeit ein allgemeines Gesetz der Inductionserscheinungen daraus hervorgeht.

A. Lallemand in Nîmes (1) beschreibt eine Art Torsionswage, die er eingerichtet hat, um die Wirkungen inducirter Ströme aufeinander nicht nur zu beobachten, sondern auch die Stärke ihrer wechselseitigen Anziehungen oder Abstofsungen zu messen. Dünne, spiralförmig in derselben Ebene gewundene Drähte sind an dem beweglichen Querbalken der Torsionswage befestigt, und andere unbewegliche Drahtgewinde werden denselben passend gegenübergestellt. Die Enden der beweglichen Spirale tauchen, wie bei dem Ampère'schen Apparate, in Quecksilbernäpfe, die senkrecht unter dem Torsionsdrahte angebracht sind. Die Reibung ist also bei diesem Instrumente nicht vermieden, daher denn auch von sehr feinen Messungen nicht die Rede sein kann. Neue Resultate hat Lallemand mit Hülfe dieses Mefsapparates nicht erhalten. Torsionswage zum Messen inducirter Ströme.

Elie Wartmann in Genf hat im Laufe mehrerer Jahre 6 Abhandlungen unter dem Titel : *„Sur divers Phénomènes d'induction“* bekannt gemacht (2). In der ersten derselben Ueber Inductions-Ströme.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXII, 19. — (2) Ann. ch. phys. [3] XIX, 257. 281. 385; XXII, 5; XXIV, 218. 360; auch Archives d'électricité IV, 34; V, 440; Arch. phys. nat. IV, 49; V, 143; VII, 287; VIII, 177.

Ueber Inductions-Ströme.

theilt er seine Erfahrungen mit über die Art der Abhängigkeit der Inductionsströme von der Beschaffenheit der inducirenden Ströme. Die betreffenden Versuche datiren jedoch aus dem Jahre 1842 und sind mit sehr unvollkommenen Hülfsmitteln ausgeführt, so daſs sie gegenwärtig wenigstens dem deutschen Publikum nichts Neues mehr bieten können.

Die zweite Abhandlung vom März 1845 : *Sur la non-interférence des courants électriques*, hat zur Aufgabe die Widerlegung einer älteren Behauptung Marianini's vom Jahre 1839, wonach mehrere electrische Ströme durch denselben Leiter zu gehen vermögen, ohne einander merklich zu stören. Eine gründliche Berücksichtigung der Ohm'schen Gesetze, so wie dieselben im Jahre 1845 bereits sich ausgebildet hatten, würde vielleicht haben dienen können, die betreffende Frage noch mit gröſserer Sicherheit zu lösen.

Die dritte, fünfte und sechste Abhandlung charakterisiren sich, wie die vorhergehende, durch negative Resultate.

Wird ein Flintglasprisma zwischen die Pole eines Electromagnets gebracht, und läſst man ein Bündel polarisirter Lichtstrahlen darauffallen, so zeigt die Entwicklung des Magnetismus keinen Einfluſs auf die Stellung der dunklen Linien im Spectrum.

Weder die statische noch die dynamische Induction äuſsern einen Einfluſs auf die Electrolyse.

Die Magnete sind unfähig, chemische Wirkungen hervorzubringen. Inductionsströme äuſsern keine Rückwirkung auf die Stärke (den Gesammteffect) dauernder electrischer Ströme.

Der electrische Strom pflanzt sich nicht durch Strahlung fort.

Die electrische und magnetische Induction sind nach E. Wartmann's Erfahrungen ohne merklichen Einfluſs auf die Elasticität tönender Körper.

In der vierten Abhandlung beschreibt der Verfasser ein Rhéotrope (Commutator), welches dem von Jakobi erfundenen Commutator (1) nachgebildet, aber einfacher ist. Es läfst sich mit gleicher Bequemlichkeit benutzen, dauernde Ströme in unterbrochne zu verwandlen, ohne ihre Richtung zu ändern, oder auch mit abwechselnder Veränderung ihrer Richtung; ferner um den einen oder anderen der beiden Inductionsströme gesondert zu gewinnen, oder auch beide nach einerlei Richtung zu führen. Die nähere Einrichtung dieses nützlichen Apparates läfst sich ohne Beihülfe der Zeichnung nicht verständlich machen; wir verweisen in dieser Beziehung auf die Abhandlung (2). Ueber Inductions-Ströme.

Viele Beobachter, welche sich der magnet-electrischen Maschine zur Hervorbringung electrischer Ströme bedienten, haben die Erfahrung gemacht, dafs die Stromerregung nicht, wie man erwarten möchte, mit der Umdrehungsgeschwindigkeit gleichen Schritt hält. In manchen Fällen hat sich sogar für eine gewisse Umdrehungsgeschwindigkeit ein Maximum der Stromstärke gezeigt. Man hat dieses Verhalten daraus erklärt, dafs die Entstehung und das Verschwinden des Magnetismus in den Eisenkernen eine gewisse Zeit erfordere. Diese Erklärung ist jedoch, wie Lenz (3) nachgewiesen hat, nur dann ausreichend, wenn die erregten Inductionsströme von sehr geringer Stärke sind, wenn sie z. B. aufser den Drahtwindungen, worin sie sich entwicklen, noch sehr grofse Drahtlängen durchlaufen müssen. — Bei Strömen dagegen, die nur mit verhältnifsmäfsig geringen äufseren Leitungswiderständen zu kämpfen haben, nimmt für gleiche Umdrehungsgeschwindigkeit die Stromstärke um so schneller ab und erreicht bei zunehmender Drehungsgeschwindigkeit um so früher ein Maximum, je weniger der äufsere Widerstand beträgt. Magnet-electrische Maschine.

(1) Mémoire sur l'application de l'électromagnétisme au mouvement des machines, Potsdam 1835, auch Pogg. Ann. XXXVI, 366. — (2) Arch. ph. nat. V, 143; Ann. ch. phys. [3] XXII, 5; Phil. Mag. [3] XXXI, 241. — (3) Petersb. Acad. Bull. VII, 257.

Magnet-electrische Maschine.

Lenz erklärt diese Erscheinung aus der Rückwirkung der inducirten Ströme auf die Eisenkerne, wodurch in letzteren Magnetismus erzeugt wird, dessen Maximum mit dem Maximum der Stromstärke, aber eben darum nicht mit dem Maximum des primären, durch den Magnet inducirten Magnetismus (der Eisenkerne) zusammenfällt, und folglich eine Verrückung derjenigen Punkte der Drehung, bei welchen die inducirte Stromstärke 0 oder ein Maximum ist, herbeiführt. Diese Verrückung wächst mit der Stromstärke, also mit der Schnelligkeit der Umdrehung. Man begreift hiernach, warum bei den empirisch auf die Entfaltung der gröfsten (und zwar immer nach gleicher Richtung geführten) Stromstärke gerichteten Commutatoren der Maschine der Wechsel nicht in dem Augenblicke vorgeht, da die Eisenkerne den Polen der Magnete gegenüberstehen, d. h. in dem Augenblicke, da, die Sache oberflächlich angesehen, die Eisenkerne den höchst möglichen Grad des Magnetismus sollten angenommen haben, die Induction in den Kupferdrähten also Null sein müfste.

Unorganische Chemie.

Playfair (1) hat eine Abhandlung veröffentlicht über die chemischen Processe, wobei man Mitwirkung katalytischer Kraft annimmt. Er spricht sich für die Ansicht aus, dafs in vielen Fällen die s. g. katalytische Kraft mit der gewöhnlichen chemischen Affinität identisch sei, und dafs die Affinität der katalytisch wirkenden Substanz in derselben Richtung thätig sei, wie die des dabei sich zersetzenden oder in Verbindung tretenden Körpers, aber unter Umständen, unter welchen die erstere Affinität nicht befriedigt werden könne. Ein katalytisch wirkender Körper sei eine Substanz, welche wirke durch Zufügung ihrer eignen Affinität zu der eines andern Körpers, oder durch Ausübung einer Anziehung, die hinlänglich sei, unter gewissen Umständen Zersetzung hervorzubringen, aber nicht stark genug, um andre Bedingungen, wie Elasticität oder Cohäsion, zu überwältigen, welche letzteren sich geltend machen und den erwarteten Erfolg abändern können. — Wir können hier die Menge einzelner Fälle, an welchen Playfair diese Ansicht erläutert, nicht durchgehen; allgemein möge für eine Art von chemischem Procefs, welcher als katalytischer sich bezeichnen liefse, diese Ansicht erläutert werden. Salpetersäure wirke z. B. nicht oxydirend ein auf einen Körper A, dessen Affinität zum Sauerstoff nicht grofs genug ist, Allgemeines. Katalyse.

(1) Phil. Mag. [3] XXXI, 192.

Katalyse. die Salpetersäure zu zersetzen; man fügt hinzu einen Körper B, welcher gleichfalls Affinität zu Sauerstoff hat. Durch die Summe dieser Affinitäten wird nun die Salpetersäure zersetzt, aber der ihr entzogene Sauerstoff tritt gänzlich an den Körper mit der stärkeren Affinität zu ihm, an A; B bleibt unverändert, scheint katalytisch, nur durch Contakt, zu wirken, obgleich seine gewöhnliche chemische Affinität den eigentlichen Vorgang bedingt.

Sn + HN + H. H wirkt katalytisch

Einwirkung starker Hitze auf zusammengesetzte Gase. Grove (1) hat die Einwirkung untersucht, welche ein durch galvanische Electricität in starkem Glühen erhaltener Platindraht auf umgebende Gase ausübt. Stickoxyd zerfiel, mit Wasser gesperrt, in Stickgas und Salpetersäure (über Quecksilber bildete sich salpetrige Säure); Stickoxydul in Sauerstoff und Stickstoff; Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff; ölbildendes Gas in Kohle und Wasserstoff, aber nur theilweise. Kohlensäure wurde nicht verändert. Wasser und Wasserdampf wurden in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt. Diese Zerlegung bewirkte G. auch, indem er Platin auch auf andere Weise glühend gemacht einwirken liefs (2). Ein Platindraht, welcher an einem Ende zu einer Kugel von der Gröfse einer kleinen Erbse geschmolzen, hier im Knallgasgebläs bis nahe zum Schmelzen erhitzt und dann rasch in Wasser getaucht war, entwickelte aus diesem ein Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas. Wasserdampf durch eine glühende Platinröhre geleitet, zerlegte sich gleichfalls, wie auch durch electrische, in dem Dampf zwischen zwei Platinspitzen überspringende, Funken.

Zersetzung des Wassers durch Hitze.

Wilson (3) hat die Frage discutirt, inwiefern Grove's Versuche eine Zerlegung des Wassers unter denselben Umständen darthun, unter welchen es sich sonst aus seinen Bestandtheilen bildet. — Er beobachtete, dafs weifsglühendes Eisenoxydoxydul, wie es bei dem Verbrennen von

(1) Phil. Mag. [3] XXXI, 20. 91. 96; Ann. ch. phys. [3] XXI, 129; Ann. Ch. Pharm. LXIII, 1; Arch. ph. nat. V, 18. 112; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 632. — (2) Ann. ch. phys. [3] XIX, 253; Pogg. Ann. LXX, 447. — (3) Chem. Soc. Mem. III, 332; Phil. Mag. [3] XXXI, 177.

Eisen in Sauerstoff sich bildet, in Wasser Gasblasen entwickelt; er glaubte zuerst auch hier eine Zersetzung des Wassers durch Hitze annehmen zu dürfen, aber bei näherer Untersuchung fand er das entwickelte Gas aus Wasserstoff bestehend und dem Oxydoxydul metallisches Eisen eingemengt.

Verhalten wasserfreier Säuren gegen Pflanzenfarben.

Wilson (1) hat das Verhalten einiger wasserfreien Säuren gegen Pflanzenfarben, namentlich Lackmus, untersucht. Man hat als Beweis für die Ansicht, die s. g. Hydrate der Sauerstoffsäuren seien als Wasserstoffsäuren zu betrachten, mitunter angeführt, dafs wasserfreie Wasserstoffsäuren, wie Chlorwasserstoff, sogleich Lackmus röthen, wasserfreie Sauerstoffsäuren aber nicht, wohl aber ihre Hydrate, wefshalb diese als den eigentlichen Wasserstoffsäuren ähnlich constituirt anzusehen seien. Um die Gültigkeit dieser Ansicht zu untersuchen, stellte Wilson eine Reihe von Versuchen an. Wasserfreie gasförmige schweflige Säure, mit Lackmuspapier lange Zeit in Berührung, röthete es nicht; wasserfreier Schwefelwasserstoff aber that es auch nicht. Wilson macht darauf aufmerksam, dafs bei solchen Versuchen nicht blofs die Abwesenheit des Wassers auf das Resultat Einflufs haben kann, sondern auch andere Umstände, z. B. dafs wässerige schweflige Säure im tropfbar flüssigen Zustande, wasserfreie gewöhnlich im gasförmigen Zustande auf das Lackmus einwirkt. Um vergleichbarere Resultate über die Einwirkung wasserfreier und wässeriger schwefliger Säure zu erhalten, brachte er Lackmuspapier mit flüssiger schwefliger Säure in Berührung, mit der gröfsten Vorsicht, die Gegenwart von Wasser zu vermeiden. Während der ersten Zeit veränderte sich die blaue Farbe des Papiers nicht; nach ¾ Stunden war es dunkel purpur gefärbt, 20 Stunden später hell geröthet. Wilson glaubt, dafs die schweflige Säure allmälig der organischen Substanz die Elemente des Wassers entzogen und dadurch gewässert die Röthung bewirkt habe, dafs aber die

(1) Chem. Soc. Qu. J. I, 332.

wasserfreie tropfbare schweflige Säure das Lackmus nicht röthe; übrigens lasse sich auf solche Thatsachen hin nichts Sicheres über die chemische Constitution der Säuren schliefsen.

Ansichten über die Salze.

Gerhardt (1) hat Untersuchungen über die Salze veröffentlicht. Er macht aufmerksam auf den Einflufs, den die Ordnung, in welcher man die Mischung zweier Salze bewerkstelligt, auf die Natur des Products ausübt, ob man das eine Salz zu einem Ueberschufs des andern, oder umgekehrt, giefse; weiter auf den Einflufs der Temperatur und den der Gegenwart von Wasser. Er vertheidigt die Ansicht, Säuren und Basen seien nicht von den exclusiv so genannten Salzen zu trennen; Salze seien allgemein Molecularsysteme, die Wasserstoff oder Metall enthalten, welche gegen ein anderes Metall oder Wasserstoff durch doppelte Wahlverwandtschaft ausgetauscht werden können (2). Willkürlich seien die Bezeichnungen neutrales, basisches, saures Salz; passender nenne man *équisels* die Verbindungen, welche den Producten der Vereinigung gleicher Volume Wasserstoff und eines nicht metallischen Körpers entsprechen (Chlorwasserstoff z. B.), oder denen, welche aus gleichen Volumen Wasser und einer s. g. wasserfreien Säure bestehen (wie das s. g. Schwefelsäurehydrat); *soussels* und *sursels* diejenigen, welche die Elemente eines *équisel* + respective — Metalloxyd enthalten.

Sauerstoff.

Keller (3) hat einige Versuche über die Entwickelung von Sauerstoff bei dem Kochen von Chlorkalk mit Wasser beschrieben.

Kolbe (4) hat Beobachtungen über die oxydirende Wirkung publicirt, welche der mittelst einer galvanischen Säule entwickelte Sauerstoff ausübt. Bei der Zersetzung

(1) J. pharm. [3] XII, 57; theilweise Ann. Ch. Pharm. LXIV, 284. — (2) Vergl. über diese Ansicht Liebig's Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren, Ann. Ch. Pharm. (1838) XXVI, 181. — (3) Repert. Pharm. [2] XLVII, 69. — (4) Phil. Mag. [3] XXX, 334; Chem. Soc. Mem. III, 285; J. pr. Chem. XLI, 137; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 236; Pharm. Centr. 1847, 558.

einer concentrirten Auflösung von sesquichlorkohlenstoff-unterschwefelsaurem Kali durch einen galvanischen Strom scheidet sich überchlorsaures Kali in Krystallen aus ($KO, C_2 Cl_3 S_2 O_5 + 12 O = KO, Cl O_7 + 2 SO_3 + 2 CO_2 + 2 Cl$). Aus Chlorkaliumlösung, selbst mit Schwefelsäure versetzter, bildet sich unter demselben Einflufs chlorsaures und dann überchlorsaures Kali; aus Cyankaliumlösung cyansaures Kali. In concentrirter Salmiaklösung bedeckt sich die als positiver Pol dieuende Platinplatte mit Tröpfchen von Chlorstickstoff. Sauerstoff.

Bemerkungen und Versuche über die Ozontheorie hat Williamson (1) mitgetheilt. Er beleuchtet kritisch die von Schönbein bisher aufgestellten Ansichten, spricht sich dafür aus, dafs das Ozon Wasserstoffhyperoxyd sei, und erklärt seine Bildung bei der Einwirkung von Phosphor auf Wasserdampf und Sauerstoff nach Liebig's Ansicht über die Einleitung einer chemischen Verbindung durch Mittheilung der chemischen Thätigkeit; die Verbindung des Phosphors mit dem Sauerstoff veranlasse eine gleichzeitige Vereinigung des Wassers mit dem Sauerstoff zu Wasserstoffhyperoxyd. Ozon.

Ueber die Einwirkung des Ozons, Chlors und Broms auf Mangan- und basische Bleisalze hat Schönbein (2) Versuche angestellt. Ozon — mochte es mittelst Phosphor, bei galvanischer Zerlegung des Wassers oder durch Reibungselectricität gebildet worden sein — zerlegte die Lösung von Manganoxydulsalzen unter Ausscheidung von Manganhyperoxydhydrat, oder bräunte ein mit solcher Lösung getränktes Papier. Chlorwasser und Bromwasser wirkten unter dem Einflufs des directen Sonnenlichts ebenso, doch langsamer. Aus basisch essigsaurem Bleioxyd wurde durch ozonhaltige Luft, Chlor- oder Bromwasser braunes Bleihyperoxyd gebildet. — Manganoxydullösung kann somit als sympathetische Dinte dienen, da die damit geschriebene Schrift in ozon-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 18. — (2) Pogg. Ann. LXXII, 450.

Ozon. haltiger Luft braun wird (1); diese Färbung verschwindet nach einiger Zeit wieder, läfst sich aber durch Ozon nochmals hervorbringen (2). — Manganoxydullösung, mit Luft und Phosphor in Berührung (wo sich bei 15 bis 20° Ozon bildet), färbt sich colombinroth, ebenso mit Phosphorsäure oder sogenannter phosphatischer Säure versetzte Manganoxydullösung bei dem Schütteln mit ozonhaltiger Luft; nach Schönbein (3) durch die Bildung von Uebermangansäure. Unter denselben Umständen bewirken auch Chlorwasser, Bromwasser oder Bleihyperoxyd, an der Stelle des Ozons angewandt, die rothe Färbung. — Schönbein hat ferner neuere Versuche über die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft publicirt (4). Jodkaliumkleister bläue sich in freier Luft allmälig, mit schwefelsaurem Manganoxydul getränktes Papier bräune sich allmälig, wie dieses auch in ozonhaltiger Luft, aber schneller, geschehe, hingegen nicht in abgeschlossener Luft. Es ist ihm wahrscheinlich, dafs der Gehalt der Atmosphäre an Ozon mit dem Auftreten katarrhalischer Affectionen in Zusammenhang stehe.

Während der Phosphor in feuchtem Sauerstoffgas von gewöhnlicher Temperatur und Dichtigkeit kein Ozon bildet, thut er diefs nach Schönbein (5) in verdünntem oder über 24° erwärmtem, überhaupt unter den Unständen, unter welchen der Phosphor in Sauerstoff leuchtet.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über Ozon hat Schönbein (6) eine Abhandlung über verschiedene chemische Zustände des Sauerstoffs publicirt. Er sucht hier die Ansicht zu begründen, der Sauerstoff könne in zweierlei Zuständen existiren, in dem gewöhnlichen und in einem wo er zur Eingehung chemischer Verbindungen geneigter sei; in letzterem Zustand unterscheidet er ihn als oxylisirten Sauerstoff.

(1) Pogg. Ann. LXXII, 457; Phil. Mag. [3] XXXI, 176; J. pr. Chem. XLII, 383. — (2) Pogg. Ann. LXXV, 366. — (3) Pogg. Ann. LXXII, 459, im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 885. — (4) Pogg. Ann. LXXII, 462. — (5) Pogg. Ann. LXXV, 367. — (6) Pogg. Ann. LXXI, 517.

Er giebt an, in welchen Verbindungen er einen Gehalt an oxylisirtem Sauerstoff vermuthet, und theilt Ideen mit, welche ihm hinsichtlich der Zusammensetzung mehrerer sauerstoffhaltiger Körper eigenthümlich sind. Er äufsert Bedenken gegen die Ansicht, Ozon sei Sauerstoff in einem eigenthümlich modificirten Zustand; er giebt Andeutungen über einige Folgerungen, welche bei vollständiger Begründung dieser Ansicht sich ergeben dürften. Ozon.

Osann (1) beschrieb Versuche, wonach durch Electrolyse reinen Wassers kein Ozon, durch Ausströmen von Reibungselectricität in einen mit Wasserstoff erfüllten Raum aber Ozongeruch erzeugt wurde. Die Hervorbringung des Ozongeruchs mittelst Reibungselectricität fand er unverändert, mochte die Electricität aus Platin, Kupfer, Messing oder Eisen ausströmen. Er hält die Versuche für eben so wenig der Ansicht günstig, dafs das Ozon eine Oxydationsstufe des Wasserstoffs, als dafs es eine solche des Stickstoffs sei, und stellt in Frage, ob der electrische Ozongeruch und der auf chemische Weise hervorgebrachte demselben Wesen angehören. — In einer späteren Abhandlung (2) erkennt er die Identität des durch Phosphor und des durch Electricität dargestellten Ozons an, und beschreibt er Versuche, welche wässerige Lösungen bei der Elektrolyse Ozon geben und welche nicht (zur Darstellung von ozonisirtem Sauerstoff empfiehlt er die Electrolyse gesättigter Zinkvitriollösung, welcher noch Stücke desselben Salzes zugesetzt sind), und Beobachtungen über ozonisirte Luft überhaupt.

Ueber Zerlegung des Wassers durch Hitze vergl. S. 326. Wasser.

Tilghman (3) hat einige, zum Theil schon früher bekannte, Beobachtungen über die zersetzende Kraft des Wasserdampfs in der Hitze veröffentlicht. Wird dieser in starker Rothglühhitze über Chlorcalcium, Chlorbaryum oder Chlorstrontium geleitet, so bildet sich Salzsäure, und Kalk u. s. w. bleibt rein zurück. Bei schwacher Rothglühhitze treibt er aus

(1) Pogg. Ann. LXXI, 458. — (2) Pogg. Ann. LXXV, 386. — (3) Aus Trans. Amer. Phil. Soc. X, 2, in Chem. Gaz. 1848, 180.

Wasser. schwefelsaurer Magnesia, bei starker aus schwefelsaurem Kalk, bei schwacher Weifsglühhitze aus schwefelsaurem Baryt die Säure aus; langsam bei starker Weifsglühhitze aus basisch phosphorsaurem Kalk. Kalk, Magnesia und vorzüglich Thonerde befördern wesentlich die Zersetzung von schwefelsaurem Kali und Natron und von Chlorkalium und Chlornatrium. Alaun wurde vollständig zersetzt; Feldspath bei einer Hitze, wobei er schmolz, so weit, dafs die herausgenommene Masse gepulvert Wasser stark alkalisch machte und nach dem Ausziehen durch dasselbe mit Schwefelsäure etwas Alaun gab. — Solly (1) hat über Tilghman's patentirtes Verfahren, durch Einwirkung von Wasserdampf auf Kochsalz, welches mit Thonerde oder phosphorsaurem Kalk gemengt ist, in der Hitze, und nachheriges Auslaugen sofort eine stark alkalische Lauge zu erhalten, Ausführlicheres mitgetheilt.

Hydrate. Fremy (2) hat Untersuchungen angestellt über den Einflufs des Wassers auf den sauren oder basischen Charakter chemischer Verbindungen. Er kommt zu den Schlufsfolgerungen : 1) dafs es in den meisten Fällen nicht der Gehalt an Wasser sei, welcher das Sauersein der Säuren bedinge, weil viele Säuren in den wasserfreien Zustand versetzt werden können, ohne das Vermögen zu verlieren, sich mit Basen zu vereinigen und schwächere Säuren aus ihren Verbindungen auszutreiben; 2) dafs mehrere Hydrate, wie die von Zinnoxydul, Kupferoxyd, Chromoxyd, welche sich wie schwache Säuren verhalten, diese Eigenschaft nur einem Gehalt an Wasser verdanken, und nach Verlust desselben in Alkalien nicht mehr löslich sind; 3) dafs die Metazinnsäure (anomales Zinnoxyd) ihren sauren Charakter nur dem Gehalt an Wasser verdanke, die Zinnsäure (nor-

(1) Pharm. J. Trans. VII, 416; Ausführlicheres auch in Sill. Am. J. [2] VI, 260. — (2) Im Ausz. J. pharm. [3] XI, 169; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 223; J. pr. Chem. XL, 355; Pharm. Centr. 1847, 369; vollständig Ann. ch. phys. [3] XXIII, 385; J. pr. Chem. XLV, 193; abgekürzt Pharm. Centr. 1848, 817.

males Zinnoxyd) aber nicht; 4) dafs der Wassergehalt auch auf die basischen Eigenschaften von Metalloxyden Einflufs zu haben scheine, da z. B. das Kupferoxydulhydrat mit denselben Säuren Salze bilde, welche das wasserfreie Kupferoxydul zersetzen. Wir führen an dieser Stelle aus Fremy's Abhandlung nur die auf die Wirkung des Wassers bezüglichen Schlufsfolgerungen an, und verweisen hinsichtlich der andern Resultate auf Kupferoxydhydrat, Chromoxydhydrat, Kupferoxydulhydrat, Zinnsäure und Antimonsäure. Hydrate.

Jacquelain (1) hat Versuche angestellt über die Einwirkung starker Hitze auf Diamant und Kohle. In der Hitze, welche zwischen zwei Kohlenspitzen durch 100 Paare einer Bunsen'schen Batterie hervorgebracht wurde, erweichte der Diamant und ging in den Zustand von Koaks über; so verwandelt zeigte er das spec. Gewicht 2,678, während es vor dem Versuch 3,336 gewesen war; er war noch so hart, dafs er Glas ritzte, aber bröcklich. Ein Diamant, in einer Kohlensäureatmosphäre durch ein Knallgasgebläse oder ein mit Kohlenoxyd und Sauerstoff gespeistes erhitzt, verschwand allmälig, ohne Zeichen von Erweichung; ebenso verhielt sich harte Kohle, welche aber, auch wenn sie in Chlorgas anhaltend erhitzt worden war, sich nicht frei von Unreinigkeiten zeigte, welche zu Kügelchen schmolzen, die vor dem Löthrohr mit Soda eine klare Perle gaben. Kohlenstoff.

Versuche über die Absorption des Chlorgases und des Dampfes von Brom oder Jod durch vegetabilische Kohle, so wie über die Einwirkung der letztern auf Salpetersäurehydrat und Untersalpetersäure, sind von Schönbein (2) beschrieben worden.

R. E. und W. B. Rogers (3) haben angegeben, dafs Diamant durch eine Mischung von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure bei 180° bis 230° zu Kohlensäure oxydirt werde. Kohlensäure.

(1) Compt. rend. XXIV, 1050; Ann. ch. phys. XX, 459. — (2) Pogg. Ann. LXXIII, 326, im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 139. — (3) Instit. 1848, 379; Sill. Am. J. [2] VI, 110.

Kohlensäure.

Channing (1) hat das Verhalten fester Kohlensäure zu Basen beschrieben. In Berührung mit Kali- oder Natronhydrat entwickelt sie hinreichend Wärme, Schiefsbaumwolle zu entzünden. Mit wasserfreiem Baryt, Strontian und Kalk entwickelt sie keine Wärme, wohl aber mit den Hydraten dieser Erden; mit Blei-, Zink- und Kupferoxyd keine, mit den Hydraten derselben, wenn überhaupt, nur wenig.

W. B. und R. E. Rogers (2) haben die Absorbirbarkeit der Kohlensäure durch Wasser bei verschiedenen Temperaturen untersucht; 100 Vol. Wasser absorbiren nach ihnen bei 30 Zoll (englisch) Barometerstand an Kohlensäure:

bei	0°	4°,4	10°,0	15°,6	21°,1	26°,7	32°,2	37°,8	65°,6	
	175,7	147,9	122,2	100,5	83,8	68,6	57,5	50,3	11,4	Volume,

letztere Volume auf 15°,6 reducirt gedacht. Selbst Wasser, welches unter gewöhnlichem Luftdrucke koche, absorbire dabei noch merklich Kohlensäure.

Dieselben (3) haben ferner angegeben, dafs bei 16° Schwefelsäurehydrat 94 und rauchendes Vitriolöl 125 Volumprocente an Kohlensäure absorbire. Noad (4) hat in Beziehung hierauf Versuche publicirt, wonach das Gewicht der durch Schwefelsäure bei Analysen z. B. absorbirt werdenden Kohlensäure füglich vernachlässigt werden kann. W. B. und R. E. Rogers haben darauf Gegenversuche angeführt (5), wonach Schwefelsäurehydrat in beständiger Berührung mit Kohlensäure (bei Durchleiten eines raschen Stromes z. B.) allerdings bis zu 76 Volumprocent davon absorbiren könne, welche selbst bei einer Temperatur über 100° sich noch nicht vollständig daraus entwickele; hinsichtlich des rauchenden Vitriolöls beharren sie bei ihrer früheren Angabe.

(1) Sill. Am. J. [2] V, 184; Chem. Gaz. 1848, 177; Pharm. Centr. 1848, 395. — (2) Sill. Am. J. [2] VI, 96. — (3) Aus Ed. Monthly Journal, Febr. 1848, in Chem. Gaz. 1848, 113. — (4) Chem. Gaz. 1848, 67.1 — (5) Chem. Gaz. 1848, 477.

Vorschläge zur besten Bereitung von Saturationen hat Mohr (1) gemacht; über die Zwecklosigkeit oder Zweckdienlichkeit derselben haben du Mênil (2), Mohr (3) und Gräger (4) ihre Ansichten ausgetauscht. Kohlensäure.

Lassaigne (5) hat gefunden, dafs 1 Gewichtstheil der nachfolgenden kohlensauren Salze bei 10° von der beigesetzten Menge Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, gelöst wird :

Kohlens. Kalk durch	1186	Kohlens. Silberoxyd durch	961
„ Baryt durch	588	„ Zinkoxyd durch	1428
„ Strontian d.	833	Gewässertes kohlens. Kupferoxyd durch	3833
„ Manganoxydul d.	2500	Kohlens. Bleioxyd durch	7144

Bei 0° löst sich 1 kohlens. Kalk in 1428 kohlensäurehaltigem Wasser. Bei dieser Veränderlichkeit der Löslichkeit ist es unwahrscheinlich, dafs (wie Lassaigne glaubt) ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnifs zwischen dem Kohlensäuregehalt des neutralen Salzes und dem des Lösungsmittels stattfindet.

Nach J. Davy (6) löst Wasser, welches unter Druck mit Kohlensäure gesättigt ist, phosphorsauren Kalk merklich (vergl. bei phosphors. Kalk), Gyps nicht leichter als reines Wasser, Thonerde gar nicht auf.

Eine Zusammenstellung der borsauren Salze, wie sie nach den Ansichten von Laurent und Gerhardt zusammengesetzt sind, hat der erstere (7) gegeben. Boron. Borsaure Salze.

Bolley (8) hat beobachtet, dafs bei dem Zusammenbringen von Boraxlösung mit gelöstem Salmiak sich Ammoniak entwickelt. Wird auf 2 Aequiv. Borax 1 Aeq. Salmiak genommen, so setzen sich aus der Flüssigkeit bei sehr langsamem Verdunsten Krystallkrusten ab, von wel- Borsaures Natron.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 81. — (2) Arch. Pharm. [2] LI, 23; LIV, 8. — (3) Arch. Pharm. [2] LIII, 44. — (4) Arch. Pharm. [2] LV, 159. — (5) J. chim. méd. [3] IV, 312; J. pr. Chem. XLIV, 247. — (6) Aus Edinb. new. phil. Journ. XLV, 61, in Pharm. Centr. 1848, 618. — (7) Compt. rend. XXIV, 94. — (8) Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 122; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 155; J. pr. Chem. XLVI, 410; Chem. Gaz. 1849, 60.

Borsaures Natron.

chen sich 1 Theil in 5 bis 6 Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst (die Lösung reagirt weder auf Curcuma- noch auf Lackmuspapier; verdünnte Schwefel- oder Salpetersäure bringen einen weifsen Niederschlag von Borsäure hervor), und deren Zusammensetzung $NaO, 4BO_3 + 10HO$ ist. Bei überschüssigem Salmiak wird der Borax vollständig in Kochsalz und Borsäure zerlegt; Bolley ist der Ansicht, die natürlich vorkommende Borsäure könne durch Einwirkung von Salmiak auf borsäurehaltige Mineralien entstehen.

Phosphor. Amorphe Modification desselben.

Schrötter (1) hat gefunden, dafs die rothe Färbung, welche der Phosphor bei Einwirkung des Lichtes annimmt, nicht auf Oxydation, sondern (wie dies schon von Berzelius vermuthet wurde) auf dem Uebergang in eine andere Modification, die amorphe, beruht. Diese letztere wird nach ihm in gröfserer Menge erhalten, wenn man Phosphor in einer Atmosphäre, in welcher er sich nicht oxydiren kann, anhaltend (etwa 50 Stunden lang) bei einer seinem Siedepunkt nahen Temperatur (240 bis 250°) erhält. Der geschmolzene, anfangs farblose, Phosphor färbt sich bald dunkelroth und wird undurchsichtig; die neu gebildete, rothe, amorphe Modification des Phosphors wird von der gewöhnlichen durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff getrennt, in welchem der amorphe Phosphor unlöslich ist. Dieser letztere erscheint getrocknet als glanzloses, scharlachrothes bis dunkelkarmoisinrothes Pulver, dessen Farbe bei dem Erhitzen dunkler wird; sein spec. Gewicht ist bei 10° = 1,964, gröfser als das des gewöhnlichen Phosphors (für letztern im festen Zustand bei 10° fand Schrötter 1,826 bis 1,840, im flüssigen bei 45° 1,88): Er leuchtet im Dunkeln erst, wenn er bis nahe zu seiner Entzündungstemperatur (260°) erhitzt wird; er wird von den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors gar nicht oder nur in geringer Menge aufgenommen; er verbindet sich mit Chlor

(1) Wien. Acad. Ber. I, 1848, 130; Ann. ch. phys. [3] XXIV, 406; im Ausz. Compt. rend. XXVII, 427; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 247.

ohne Feuererscheinung, welche hingegen bei der Einwirkung des Broms eintritt. Verdünnte Kalilauge wirkt bei dem Kochen nur sehr unbedeutend auf ihn ein, concentrirte färbt ihn schwarz und löst ihn unter Entwicklung von reinem, nicht selbst entzündlichem, Phosphorwasserstoffgas. Durch Erhitzen läfst sich der amorphe Phosphor wieder zu gewöhnlichem destilliren. — Den Siedepunkt des gewöhnlichen Phosphors fand Schrötter je unter verschiedenem Druck folgendermafsen : Amorphe Modification des Phosphors.

120mm	165°	204mm	180°	339mm	209°	393mm	226°
173	170	266	200	359	218	514	230

Napoli (1) hat hervorgehoben, dafs die gelbe Färbung und unvollkommene Durchsichtigkeit des Phosphors nicht auf Verunreinigung zu beruhen brauche, sondern in einem eigenthümlichen Molecularzustand begründet sein könne. Er scheint es als auf der Temperatur des Wassers, in welchem der Phosphor geschmolzen wird, beruhend anzusehen, ob derselbe gelb und durchscheinend, oder farblos erstarrt.

Nach Schönbein (2) ist der Phosphordampf als solcher geruchlos, und der Geruch, welchen der Phosphor zeigt, ein gemischter, welcher gleichzeitig von Ozon und von phosphoriger Säure herrührt.

Die Kenntnisse über die Phosphorsäure sind während der Jahre 1847 und 1848 beträchtlich erweitert worden, und mehrere bisher unbekannte Modificationen dieser Säure wurden untersucht. Eine Uebersicht über die isomeren Zustände der Phosphorsäure hat H. Rose (3) gegeben, und neben mehreren im Folgenden noch hervorzuhebenden Thatsachen die Reactionen dieser Modificationen und namentlich ihrer Natronverbindungen vollständiger untersucht. Phosphorsäure.

Für die gewöhnliche Phosphorsäure hat er aufserdem noch besonders darauf aufmerksam gemacht, dafs viele un- Gewöhnliche Phosphorsäure

(1) Compt. rend. XXV, 369; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 799. — (2) Pogg. Ann. LXXV, 377. — (3) Berl. Acad. Ber., Nov. 1848, 409; Pharm. Centr. 1849, 113; Instit. 1849, 135; Arch. ph. nat. X, 310; vollständig Pogg. Ann. LXXVI, 1; Phil. Mag. [3] XXXIV, 321.

Gewöhnliche Phosphorsäure. lösliche phosphorsaure Salze in einem Ueberschufs der Salzlösung löslich sind, in welcher sie durch Fällung mittelst des phosphors. Natrons entstanden; die so entstehende Auflösung hat gewöhnlich die Eigenschaft, beim Erhitzen einen starken Niederschlag zu geben, welcher bei dem Erkalten wieder verschwindet. Rose betrachtet dies als für die gewöhnliche Phosphorsäure besonders charakteristisch, da bei Anwendung von überschüssigem pyrophosphors. Natron sich zwar auch eine Wiederauflösung des zuerst gebildeten Niederschlags und Trübung bei dem Erhitzen zeigen kann, aber nicht Verschwinden dieser Trübung bei dem Erkalten.

Phosphors. Natron. Nach Gerhardt (1) hält das phosphors. Natron $3NaO, PO_5$ 1 Aeq. Wasser (5,2 pC.) noch bei 100° zurück, so dafs es hierbei getrocknet $3NaO, PO_5 + HO$ ist; dieses Wasser entweicht vollständig noch nicht einmal bei 200°, sondern erst bei dem Glühen (2); das geglühte Salz nimmt dieses 1 Aeq. Wasser mit Begierde wieder auf; schwach befeuchtet erhitzt es sich stark. Auch die entsprechende Baryt- und Kalkverbindung halten nach ihm noch bei 200° Wasser zurück.

Phosphors. Lithion. Rammelsberg (3) hat gefunden, dafs die gewöhnliche Phosphorsäure mit Lithion wenigstens drei Verbindungen eingeht. $3LiO, PO_5$ wird erhalten durch Zusatz von phosphors. und freiem Ammoniak zu einer sauren Auflösung von essigs. Lithion, oder nur von phosphors. Ammoniak zu einer neutralen Lösung des letzteren Salzes, oder bei dem Erhitzen von kohlens. Lithion mit Wasser und schwach überschüssiger Phosphorsäure; es bildet ein krystallinisches Pulver, welches 1 Aeq., vor dem Glühen entweichendes, Krystallwasser enthält, sich in dem 833fachen Gewicht Wasser von 12° löst, und bei dem Erhitzen nicht

(1) J. pharm. [3] XII, 63. — (2) Nach Graham's frühern Versuchen auch hier nur nach wiederholtem Pulvern und Glühen. — (3) Berl. Acad. Ber., Nov. 1848, 385; Pharm. Centr. 1849, 106; Instit. 1849, 103; ausführlicher Pogg. Ann. LXXVI, 261.

schmilzt. — Eine Verbindung $3\,LiO, PO_5 + 2\,LiO, HO, PO_5 + 2\,HO$ bildet sich bei dem Fällen von Chlorlithium mit phosphors. Ammoniak als ein krystallinischer Niederschlag, welcher in dem 200fachen Gewicht Wasser löslich ist, und bei 100° 2 HO verliert. — $LiO, 2\,HO, PO_5$ erhält man durch Lösung des ersteren der vorstehend besprochenen Salze in Salpetersäure, Verdampfen des Ueberschusses derselben, Lösen des Rückstandes und Krystallisiren, oder durch Erhitzen von kohlens. Lithion mit überschüssiger Phosphorsäure, und Abdampfen der vom entstehenden Niederschlag getrennten Flüssigkeit, oder durch Abdampfen einer Lösung von neutralem essigs. Lithion mit Phosphorsäure; es bildet gröfsere, an der Luft zerfliefsliche, leicht lösliche Krystalle, verliert bei 100° kein Wasser, bei 200° 1 HO unter Uebergang in pyrophosphors. Salz. Phosphors. Lithion.

Nach Ludwig (1) ist der Niederschlag von gewöhnlich-phosphors. Natron und Chlorbaryum — in welcher Ordnung auch die Lösungen gemischt werden und welche sich im Ueberschufs befinden mag — $2\,BaO, HO, PO_5$; 1 Gewichtstheil desselben löst sich in 4362 wässeriger Flüssigkeit, welche 1,2 pC. Chlornatrium und 0,8 Chlorbaryum enthält. Wird dieser Niederschlag in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak niedergeschlagen, so bleibt ein Theil der Phosphorsäure in Lösung, und der entstehende Niederschlag enthält Chlor, welches sich durch Auswaschen nicht entfernen läfst, aber in wechselnden Mengen; das Product Einer Darstellung zeigte sich in dem 17912fachen Gewicht reinen Wassers löslich, und in 3495 eines Wassers, welches Chlorbaryum, Salmiak und Aetzammoniak enthielt, und ergab (lufttrocken) eine den Verhältnissen $15\,BaO, 6\,PO_5, BaCl, 6\,HO$ entsprechende Zusammensetzung. Phosphors. Baryt.

Boussingault (2) empfahl, dem faulenden Harn ein Magnesiasalz (salzs. Magnesia z. B.) zuzusetzen, um sowohl Phosphors. Magnesia-Ammoniak.

(1) Arch. Pharm. [2] LVI, 265; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 254; Pharm. Centr. 1849, 171. — (2) Ann. ch. phys. [3] XX, 117.

die Phosphorsäure des Harns als das sich bildende Ammoniak zu sammeln, und an dem sich ausscheidenden phosphors. Magnesia-Ammoniak einen wirksamen Dünger zu gewinnen.

Phosphors. Kalk.

Raewsky (1) schliefst sich der schon früher geäufserten Ansicht an, der als künstliche Knochenerde bezeichnete phosphors. Kalk habe nicht die Zusammensetzung 8 CaO, 3 PO_5 (welche ihm Berzelius beilegte), sondern 3 CaO, PO_5. Letztere Zusammensetzung komme indefs dem in den Knochen enthaltenen phosphors. Kalk nicht zu, sofern wenigstens die Analyse gewisser Knochen einen gröfseren Gehalt an Phosphorsäure ergeben habe. Den sauren phosphors. Kalk, CaO, 2 HO, PO_5, zersetze Weingeist allerdings in freie Säure und ein phosphors. Salz, welches letztere aber nicht neutraler phosphors. Kalk sei, sondern 2 PO_5, 3 CaO, 4 HO enthalte. Der durch Zersetzung von Chlorcalciumlösung mit der von phosphors. Natron entstehende Niederschlag habe nicht immer dieselbe Zusammensetzung; Chlorcalciumlösung zu der von phosphors. Natron gesetzt, bringe PO_5, 2 CaO, 4 HO hervor; bei Zusatz der Lösung von phosphors. Natron zu der von Chlorcalcium entstehe hingegen PO_5, 2 CaO_3, 5 HO. — Baer (2) hat Untersuchungen angestellt, zunächst in Beziehung darauf, dafs der phosphors. Kalk sich bald vollständig, bald unvollständig in Essigsäure löst. Er fand, dafs durch Zusatz einer Lösung von gewöhnlich-phosphors. Natron zu der von Chlorcalcium (so aber, dafs ersteres nicht im Ueberschufs zugesetzt wird) ein Niederschlag gebildet wird, welcher mit Essigsäure leicht eine auch nach längerer Zeit noch klare Lösung giebt. Der bei vorwaltendem phosphors. Natron entstehende Niederschlag löse sich hingegen zwar auch in Essigsäure, aber nach einiger Zeit setzen sich aus dieser Lösung Krystalle ab. Von diesen stellte Baer eine gröfsere Menge dar durch

(1) Compt. rend. XXVI, 205; Instit. 1848, 125; Pharm. Centr. 1848, 285. — (2) Pogg. Ann. LXXV, 152; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 255; Pharm. Centr. 1849, 116.

Phosphors. Kalk.

Versetzen einer Lösung von phosphors. Natron mit Essigsäure und Zusatz von Chlorcalciumlösung. Der ausgewaschene krystallinische Niederschlag war in Salpeter- und Salzsäure leicht, in Essigsäure und Wasser schwerlöslich, und ergab (über Schwefelsäure getrocknet) die Zusammensetzung 2 CaO, HO, PO_5 + 4 HO.

Liebig (1) hat in Beziehung auf seine schon früher geäufserte Ansicht, der phosphors. Kalk sei in kochsalz-, ammoniaksalz- oder kohlensäurehaltigem Wasser löslich und werde auf diese Art den Pflanzen zugeführt, — bestimmter angegeben, dafs 1 Litre mit Kohlensäure gesättigtes Wasser 0,6626 Grm. Knochenerde löst, von welchen sich bei dem Sieden 0,500 Grm. abscheiden. — Lassaigne (2) giebt an, dafs Wasser, welches ein gleiches Volum Kohlensäure absorbirt enthält, bei 12stündiger Berührung bei 10° 0,000750 künstlich bereiteten basisch-phosphors. Kalk löst, 0,000166 phosphors. Kalk aus frischen und 0,000300 aus etwa 20 Jahre unter der Erde gewesenen Knochen; aufserdem (3), dafs 40 Cubikcentimeter Salzwasser, welches $\frac{1}{12}$ seines Gewichts Chlornatrium enthält, 0grm,0127 basisch-phosphors. Kalk lösen, und dafs ein Gehalt des Wassers an Chlorammonium die Löslichkeit noch vermehrt. — A. Crum (4) hat untersucht, wieviel phosphors. Kalk (3 CaO, PO_5) bei 37° von so verdünnten Säuren gelöst wird, dafs diese auf 1 Aeq. wasserfreie Säure 1000 Aeq. Wasser enthalten. Er fand, dafs 100 Theile so verdünnter Salpetersäure bei zweistündiger Berührung unter öfterem Umrühren 0,747 bis 0,768, Salzsäure 0,802 bis 0,910, Essigsäure 1,10 bis 1,12, Weinsäure 1,26 bis 1,33, Aepfelsäure 0,899 bis 0,940, Milchsäure 0,820 bis 1,150, Schwefelsäure 1,15 bis 1,30 phosphors. Kalk lösen; er sucht stöchiometrische Verhältnisse aus diesen Zahlen abzuleiten.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 128. — (2) J. chim. méd. [3] III, 11; IV, 586. — (3) J. chim. méd. [3] IV, 599. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 394; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 141.

Phosphors. Manganoxydul.

Nach Heintz (1) scheiden sich aus der syrupdicken wässerigen Auflösung der Masse, welche durch Erhitzung von Phosphorsäure mit Manganoxyd bis zur Reduction des letzteren erhalten werden könne, oder der Auflösung des Niederschlags, welchen gewöhnlich-phosphors. Natron in der Lösung eines Manganoxydulsalzes hervorbringt, in Phosphorsäure, vielfach verwachsene kleine Prismen MnO, 2 HO, PO_5 + 2 HO ab, welche die Hälfte ihres Wassergehalts (das Krystallwasser) bei 120° vollständig abgeben, und in Wasser leicht, aber nicht in Alkohol löslich sind, welcher letztere Phosphorsäure auszieht und ein Salz mit 2 At. Basis auf 1 At. Säure zurückläfst. Für den Niederschlag von gewöhnlich-phosphors. Natron in einer Lösung von schwefels. Manganoxydul fand Heintz 3 MnO, PO_5 + 7 HO; von den 7 HO entweichen 4 bei 110 bis 120°, 3 erst bei Glühhitze. Durch Einwirkung von Ammoniak auf dieses Salz im frischgefällten Zustande entsteht das von Otto entdeckte Doppelsalz 2 MnO, NH_4O, PO_5 + 2 HO; dasselbe Doppelsalz erhielt Heintz durch Eintröpfeln einer schwach ammoniakalisch gemachten, mit Salmiak versetzten Lösung von schwefels. Manganoxydul zu einer Lösung von gewöhnlich-phosphors. Natron, wo der entstehende, anfangs schleimige, Niederschlag bald schuppig krystallinisch wurde und alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Otto'schen Doppelsalzes zeigte. Bei dem Kochen von Phosphorsäure mit etwas überschüssigem frischgefälltem Salze 3MnO, PO_5 nahm der ungelöst bleibende Rückstand krystallinische Structur an, und bildete kleine weifse körnige Krystalle 2 MnO, HO, PO_5 + 6 HO, welche 5 HO schon bei 110 bis 120° fahren lassen, in starken Säuren leicht, in Essigsäure und Wasser schwer, in Alkohol gar nicht löslich sind. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn zu einer mit Essigsäure (auch mit Salz- oder Phosphorsäure) angesäuerten

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 449; LXXV, 174; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 257; Pharm. Centr. 1848, 657; J. pharm. [3] XIV, 397; Chem. Gaz. 1848, 488.

Lösung von schwefels. Manganoxydul allmälig so viel gewöhnlich-phosphors. Natron gefügt wird, bis der zuerst immer wieder verschwindende Niederschlag bleibend wird, während doch noch Mangan aufgelöst ist; nach dem Filtriren wird der zuerst amorphe Niederschlag krystallinisch, und das Filtrat setzt gleichfalls Krystalle der zuletzt erwähnten Verbindung ab.

Herrmann (1) fand für die hellbraunrothen Krystalle, welche nach L. Gmelin durch starkes Erhitzen von Manganoxyd mit Phosphorsäure, Ausziehen mit Wasser und Verdunsten der colombinrothen Lösung erhalten werden können, wechselnde Zusammensetzung, 24,8 bis 37,3 pC. Manganoxyd und 49,4 bis 49,9 Phosphorsäure; für das pfirsichblüthrothe Pulver, welches bei dem Ausziehen mit Wasser zurückblieb und in Säuren, aufser in Salzsäure, unlöslich war, fand er die Zusammensetzung Mn_2O_3, $3 PO_5$, 2 HO. Phosphors. Manganoxyd.

Nach Heintz (2) erhält man die Verbindung: 3 (3 PbO, PO_5) + Pb Cl + HO, wenn man eine kochend heifse Lösung von Chlorblei in eine gleichfalls kochende Lösung von gewöhnlich-phosphors. Natron mit der Vorsicht giefst, dafs letzteres im Ueberschufs bleibt, schüttelt, kocht, den Niederschlag mit kochendem Wasser auswascht und bei 130° trocknet. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in concentrirter, leichtlöslich in verdünnter Salpetersäure; bei dem Glühen verliert sie Wasser, verändert aber dabei ihre Farbe nicht. — Setzt man das phosphors. Natron zu der Lösung von Chlorblei, so dafs letzteres im Ueberschufs gelassen wird, so erhält man eine andere, von der vorhergehenden im Aeufseren sich nicht unterscheidende, Verbindung 2 (3 PbO, PO_5) + Pb Cl, Phosphors. Bleioxyd.

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 303; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 508; J. pharm. [3] XIV, 399. — (2) Pogg. Ann. LXXIII, 122; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 287; Pharm. Centr. 1848, 103; J. pr. Chem. XLII, 142; Berl. Acad. Ber. 1847, 227; Instit. 1848, 97; J. pharm. [3] XIV, 153.

Phosphors. Bleioxyd. welche bei dem Erhitzen vor dem Schmelzen gelb, bei dem Erkalten aber wieder weifs wird, bis sie nach längerem Glühen durch Abgabe einer gewissen Menge Chlorblei in die vorstehend besprochene Verbindung umgewandelt ist, wo sie dann bei dem Erhitzen nicht mehr gelb wird. — Nach Heintz enthält der Niederschlag, welcher durch das Zusammengiefsen wässeriger Lösungen von salpeters. Bleioxyd und phosphors. Natron entsteht, keine Salpetersäure, aufser bei Gegenwart von ziemlich concentrirter Salpetersäure; jener Niederschlag hat indefs keine constante Zusammensetzung, sofern in ihm (wenn er bei 110 bis 120° getrocknet war) 74,7 bis 81,9 pC. Bleioxyd, 17,7 bis 22,6 Phosphorsäure und 0,4 bis 2,7 Wasser gefunden wurden; doch war in allen Analysen der Sauerstoffgehalt des Bleioxyds und des Wassers zusammen nahe $\frac{2}{5}$ von dem der Phosphorsäure. — Die Verbindung 2 PbO, HO, PO_5 wurde erhalten durch Fällung einer kochenden Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd durch reine Phosphorsäure, als ein schöner, glänzend weifser, perlmutterglänzender, krystallinischer Niederschlag. — Die Verbindung 3 PbO, PO_5 wurde rein erhalten nach den von Berzelius und Mitscherlich angegebenen Methoden, durch unvollständige Fällung von essigs. Bleioxyd mit phosphors. Natron und Trocknen des weifsen amorphen Niederschlags bei 130° (Glühen verminderte dann das Gewicht kaum bemerkbar), oder durch Digestion von 2 PbO, HO, PO_5 mit Ammoniak. — In dem bei 110° getrockneten Niederschlag aus einer heifsen Chlorbleilösung durch saures phosphors. Natron wurden 19,6 Phosphorsäure, 1,7 Chlor, 72,4 Blei, 6,4 (durch den Verlust) Sauerstoff und Wasser gefunden; nach dem Schmelzen zeigte er bei dem Erkalten weder die Krystallisations- noch eine Feuererscheinung.

Nach Gerhardt (1) hingegen giebt der Zusatz eines phosphors. Alkali's zu einem Ueberschufs kochender Lö-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXII, 505; Pharm. Centr. 1848, 332; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 286.

sung von Chlorblei einen krystallinischen Niederschlag $2\,PbO, HO, PO_5 + Pb\,Cl$, welcher in Wasser unlöslich ist und bei 100° langsam seinen Wassergehalt verliert. Phosphors. Alkali zu überschüssigem salpeters. Bleioxyd gesetzt giebt nach ihm einen krystallinischen, in kaltem Wasser unlöslichen Niederschlag $3\,PbO, PO_5 + PbO, NO_5 + 2\,HO$, welcher aus Salpetersäure in sechsseitigen, von einem schiefen rhombischen Prisma sich ableitenden, Tafeln krystallisire, durch kochendes Wasser in PbO, NO_5 und $3\,PbO, PO_5$ zersetzt werde (welche letztere Verbindung auch erhalten werde bei Anwendung des essigs. Bleioxyds oder durch Zusatz von salpeters. Bleioxyd zu überschüssigem phosphors. Alkali), und (1) bei dem Glühen ohne Aenderung der Form $4\,PbO, PO_5$ hinterlasse. Phosphors. Bleioxyd.

Schwarzenberg (2) erhielt bei dem Lösen von gelbem phosphors. Silberoxyd in Phosphorsäure und Concentriren über Schwefelsäure selbst aus der syrupdick gewordenen Lösung keine Krystalle; wohl aber schied sich weifses Krystallpulver bei Zusatz von Aether aus, welches, mit absolutem Alkohol gewaschen, die Zusammensetzung $2\,AgO, HO, PO_5$ ergab und (wie Berzelius angegeben) durch Wasser in $3\,AgO, PO_5$ und freie Phosphorsäure zersetzt wird; bei 100° entweicht kein Wasser, aber bei 170° findet die Umwandlung in pyrophosphors. Silberoxyd statt. Phosphors. Silberoxyd.

Schwarzenberg (3) hat Untersuchungen über die pyrophosphors. Salze publicirt. *Pyrophosphors. Kali*, $2\,KO, PO_5$ (geschmolzen), wurde erhalten durch Mischen gewöhnlicher Phosphorsäure mit alkoholischer Lösung von Kalihydrat, so dafs die Mischung etwas sauer reagirte, Zusatz von Alkohol, so dafs die Flüssigkeit milchig wird, Verdampfen und Glühen des Syrups, welcher sich nach 24 Stunden abgeschieden hat, Trennung des in der Masse ent- Pyrophosphorsaure Salze.

(1) J. pharm. [3] XII, 58. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 161; Pharm. Centr. 1848, 218. — (3) Inaugural-Dissertation: Untersuchungen über die pyrophosphors. Salze, Göttingen 1847; Ann. Ch. Pharm. LXV, 133; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 209; J. pr. Chem. XLVI, 247; J. pharm. [3] XIII, 311.

Pyrophosphorsaure Salze.

haltenen pyrophosphors. vom unlöslichen metaphosphors. Kali durch Wasser. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch und läfst sich ohne Umwandlung in gewöhnlich phosphors. Salz kochen, wohl aber tritt diese ein bei Zusatz von Kalihydrat. Das geschmolzene Salz ist eine weifse, an der Luft zerfliefsende, Masse. Die syrupdicke Lösung erstarrt über Schwefelsäure zu einer blendend weifsen strahligen Masse, 2 KO, PO_5 + 3 HO; 1 HO entweicht unter 100°, ein zweites At. HO bei 180° (ohne dafs das Salz dabei in gewöhnlich-phosphors. umgewandelt wird), das dritte At. HO erst bei 300° vollständig. — Bei Lösung dieses Salzes in Essigsäure und Zusatz von Alkohol scheidet sich *saures pyrophosphors. Kali* als ein Syrup ab, welcher über Schwefelsäure allmälig fest wird; es ist dann weifs, zerfliefslich, KO, HO, PO_5; seine wässerige Lösung reagirt sauer, und läfst sich kochen ohne in gewöhnlich-phosphors. Salz überzugehen. — Wird dieses Salz mit Ammoniak übersättigt und über einem Gemenge von gebranntem Kalk und Salmiak eingedampft, so erhält man weifses zerfliefsliches *pyrophosphors. Kali-Ammoniak*, 2 KO, PO_5 + NH_4 O, HO, PO_5 + HO, dessen Lösung bei dem Kochen unter Ammoniakverlust das vorhergehende Salz giebt. — *Saures pyrophosphors. Natron*, NaO, HO, PO_5, stellte Schwarzenberg dar durch Lösung von 2 NaO, PO_5 (geschmolzen oder krystallisirt) in Essigsäure und Zusatz von Alkohol, wo es sich krystallinisch ausscheidet; in gröfseren Krystallen erhält man es, indem man über die wässerige Lösung eine Schicht Alkohol giefst. — Nach Sättigen dieses Salzes mit kohlens. Kali und Concentriren bis zu dünner Syrupconsistenz gesteht die Masse bei dem Erkalten zu einem Magma feiner, weifser, durchsichtiger Krystallnadeln von *pyrophosphors. Natron-Kali*, KO, NaO, PO_5 + 12 HO. — Pyrophosphorsäure mit Ammoniak übersättigt trübte sich auf Zusatz von Alkohol, und nach 24 Stunden hatten sich kleine, zu Blättchen vereinigte, Krystallnadeln gebildet, *pyrophosphors. Ammoniak*, 2 NH_4O, PO_5. Mit Ammoniak erhitzt,

Pyrophosphorsaure Salze.

geht es in gewöhnlich phosphors. Salz über; für sich mit Wasser gekocht verliert es Ammoniak und bildet *saures pyrophosphors. Ammoniak*, welches krystallisirt erhalten wird, wenn man das eben besprochene Salz in Essigsäure löst und Alkohol zusetzt, wo sich ein dicker Syrup ausscheidet, welcher sich nach einiger Zeit in kleine perlmutterglänzende Krystallblättchen, NH_4O, HO, PO_5, verwandelt; diese sind in Wasser leicht löslich, die Lösung reagirt sauer und verändert sich nicht bei dem Kochen. — Wird das saure Natronsalz in Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und über einem Gemenge von gebranntem Kalk und Salmiak verdunstet, so erhält man weifse Krystallprismen von *pyrophosphors. Natron-Ammoniak*, NaO, NH_4O, PO_5 + 5 HO, welche in Wasser leicht löslich sind, damit gekocht Ammoniak verlieren und in saures pyrophosphors. Natron übergehen.

Pyrophosphors. Baryt, bei 100° getrocknet 2 BaO, PO_5 + HO, wird durch Fällung von Chlorbarium mit pyrophosphors. Natron oder von Barytwasser mit Pyrophosphorsäure erhalten als amorphes weifses Pulver, welches etwas löslich in Wasser, löslich in Salpetersäure und Salzsäure, unlöslich in Essigsäure und pyrophosphors. Natron ist (1). *Pyrophosphors. Strontian* wird durch Fällung von salpeters. Strontian mit pyrophosphors. Natron in der Kälte als amorphes weifses Pulver erhalten, welches in der Flüssigkeit erwärmt sich in kleine Krystalle verwandelt; die Eigenschaften sind die angeführten des Barytsalzes, die Zusammensetzung (wenn im Wasserbad getrocknet) 2 SrO, PO_5 + HO; bei Erhitzung über 100° fängt das Wasser an zu entweichen. — *Pyrophosphors. Kalk* wird durch Fällen von Chlorcalcium mit pyrophosphors. Natron als weifses amorphes Pulver erhalten, welches in wässeriger schwefliger Säure gelöst und erwärmt bei dem Entweichen der schwefligen Säure krystallinische Krusten bildet; die Löslichkeits-

(1) Nach Gerhardt ist die Zusammensetzung des pyrophosphors. Baryts (bei 100° getrocknet?) 2 BaO, PO_5 + 2 HO (J. pharm. [3] XII, 64).

Pyrophosphorsaure Salze.

verhältnisse sind die der vorhergehenden Salze, die Zusammensetzung des amorphen wie des krystallisirten Salzes, wenn bei 100° getrocknet, 2 (2 CaO, PO_5) + 3 HO (1). — *Pyrophosphors. Magnesia* wird aus schwefels. Magnesia durch pyrophosphors. Natron auch ohne Gegenwart von Ammoniaksalzen gefällt, als amorphes weifses Pulver, welches ebenso wie das vorhergehende Salz krystallinisch erhalten werden kann; sie ist etwas löslich in Wasser, vollkommen in Salpetersäure, Salzsäure und pyrophosphors. Natron; die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes ist 2 MgO, PO_5 + 3 HO. Magnesia löst sich in einer Lösung von saurem pyrophosphors. Natron auf, aber bei dem Erwärmen scheidet sich die pyrophosphors. Magnesia aus. Die wässerige Lösung von sublimirtem Chloraluminium mit pyrophosphors. Natron gefällt, giebt eine amorphe, weifse, dem Thonerdehydrat ähnliche Masse, bei 110° getrocknet 2 Al_2O_3, 3 PO_5 + 10 HO.

Chromalaunlösung mit pyrophosphors. Natron kalt gefällt giebt einen schmutzig rothen Niederschlag, kochend gefällt einen hellgrünen Niederschlag von *pyrophosphors. Chromoxyd*, welcher bei 100° getrocknet dunkler wird, und bei

(1) Der bei Fällung einer wässerigen Auflösung von pyrophosphors. Natron durch Chlorcalcium entstehende Niederschlag verschwindet nach Baer auf den Zusatz von Essigsäure, aber bedeutend schwieriger als der mit gewöhnlichem phosphors. Natron entstehende, und nach einiger Zeit (bei Zusatz von Chlorcalciumlösung sogleich) scheidet sich pyrophosphors. Kalk, 2 CaO, PO_5 + 4 HO, in Krystallen ab; dieselbe Verbindung entsteht aus pyrophosphors. Natron und überschüssigem Chlorcalcium als unkrystallinischer Niederschlag. Durch allmäliges Zutröpfeln von Chlorcalciumlösung zu einer kochenden Auflösung von pyrophosphors. Natron wurde ein krystallinischer Niederschlag CaO, NaO, PO_5 + 4 HO erhalten. Wurde ebenso verfahren, aber an der Stelle des Chlorcalciums Chlorbaryum, salpeters. Strontian, schwefels. Magnesia oder salpeters. Silberoxyd angewandt, so entstanden unkrystallinische Niederschläge, welche sich weder mit reinem noch mit ammoniakhaltigem Wasser auswaschen liefsen, Natron enthielten, aber keine einfacheren stöchiometrischen Verhältnisse ergaben, so dafs sie als Gemenge zu betrachten sind. (Pogg. Ann. LXXV, 152; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 255; Pharm. Centr. 1849, 117.)

130° getrocknet die Zusammensetzung $2\,Cr_2O_3, 3\,PO_5 + 7\,HO$ hat. — Schwefels. Manganoxydul mit pyrophosphors. Natron gefällt giebt ein amorphes weifses Pulver, *pyrophosphors. Manganoxydul*, bei 100° getrocknet $2\,MnO, PO_5 + 3\,HO$, bei 120° getrocknet $2\,MnO, PO_5 + HO$. — *Pyrophosphors. Zinkoxyd* wird durch Fällung von schwefels. Zinkoxyd durch pyrophosphors. Natron als amorphe weifse Masse erhalten, welche bei dem Trocknen zusammenschrumpft, krystallinisch wird es erhalten auf die bei dem Kalksalz angegebene Weise; das krystallinische bei 100° getrocknete Salz ist $2\,(2\,ZnO, PO_5) + 3\,HO$. Dieses Salz ist löslich in Säuren und in Alkalien; aus der ammoniakalischen Lösung fällt Alkohol eine syrupartige Masse. — *Pyrophosphors. Cadmiumoxyd*, durch Fällung von schwefels. Cadmiumoxyd durch pyrophosphors. Natron dargestellt, ist ein weifses, schwer zu Boden sinkendes Pulver; aus der Lösung in schwefliger Säure scheidet es sich in Form perlmutterglänzender Blättchen ab; bei 100° getrocknet ist es $2\,CdO, PO_5 + 2\,HO$. — Ein Eisenoxydulsalz mit pyrophosphors. Natron gefällt, giebt einen amorphen weifsen, an der Luft sich sogleich grünlich und später braun färbenden, Niederschlag. — *Pyrophosphors. Eisenoxyd* wurde erhalten durch Fällen einer Lösung von sublimirtem Eisenchlorid mit pyrophosphors. Natron, als beinahe weifses, etwas gelbliches, Pulver, bei 110° getrocknet $2\,Fe_2O_3, 3\,PO_5 + 9\,HO$. — *Pyrophosphors. Bleioxyd*, aus essigs. Bleioxyd durch pyrophosphors. Natron gefällt, ist ein amorphes weifses Pulver, bei 100° getrocknet $2\,PbO, PO_5 + HO$ (1). — *Pyrophosphors. Kupferoxyd* wird aus Pyrophosphorsaure Salze.

(1) Nach Gerhardt giebt pyrophosphors. Alkali zu einem Ueberschufs von salpeters. Bleioxyd gesetzt einen flockigen Niederschlag, welcher keine Salpetersäure enthält, sondern die reine Verbindung $2\,PbO, PO_5$ ist. — Bei Zusatz von salpeters. Bleioxyd zu überschüssigem pyrophosphors. Alkali löse sich der zuerst entstehende Niederschlag in der Hitze wieder auf, und wenn er dauernd geworden sei, enthalte er wechselnde Quantitäten Alkali. — Eine bestimmte Verbindung NaO, PbO, PO_5 könne als körniger, in heifsem Wasser unlöslicher, Niederschlag erhalten werden durch

Pyrophosphorsaure Salze.

einer Kupferoxydlösung durch pyrophosphors. Natron als amorphes grünlich weifses Pulver gefällt, welches bei 100° dunkelblau wird; aus der Lösung in wässeriger schwefliger Säure kann es krystallinisch erhalten werden; amorph oder krystallinisch ist es bei 100° getrocknet $2CuO, PO_5 + 2HO$. Wird dieses Salz in Ammoniak gelöst und eine Schicht Alkohol übergegossen ohne ihn mit der Lösung zu mischen, so setzen sich nach und nach ultramarinfarbene warzenförmige Krystallgruppen ab, *pyrophosphors. Kupferoxyd mit Kupferoxyd-Ammoniak*, über einem Gemenge von Salmiak und gebranntem Kalk getrocknet $3(2CuO, PO_5) + 2(CuO, 2NH_3) + 8HO$. — Schwefels. Nickeloxydul mit pyrophosphors. Natron zersetzt giebt *pyrophosphorsaures Nickeloxydul*, als hellgrünes, durch Glühen gelb werdendes, Pulver, welches sich aus der Lösung in wässeriger schwefliger Säure krystallinisch ausscheidet, und bei 110° getrocknet $2NiO, PO_5 + 6HO$ ist. — *Pyrophosphors. Quecksilberoxydul*, aus dem salpetersauren durch das Natronsalz gefällt, ist ein schweres, weifses, krystallinisches Pulver; frisch gefällt ist es in überschüssigem Natronsalz löslich, bei dem Kochen der Lösung scheidet sich ein schwarzes Pulver ab; bei 100° getrocknet ist es in pyrophosphors. Natron unlöslich und schwärzt sich damit; so getrocknet ist es $2Hg_2O, PO_5 + HO$. — Salpeters. Quecksilberoxyd mit pyrophosphors. Natron gefällt giebt zuerst einen weifsen Niederschlag, der bei mehr Zusatz des Natronsalzes gelblichroth wird, und bei 100° getrocknet wasserfreies *pyrophosphors. Quecksilberoxyd*, $2HgO, PO_5$, ist. — Mit Essigsäure versetztes salpeters. Wismuthoxyd giebt mit Natronsalz einen amorphen, in 24 Stunden krystallinisch werdenden, weifsen Niederschlag, in welchem man durch das Mikroscop zweierlei Krystalle unterscheidet. Saures Natronsalz löst Wismuthoxyd in nicht unbedeutender Menge. Saures Natronsalz löst auch

Kochen der Auflösung des ersteren Niederschlags in einem Ueberschufs von pyrophosphors. Natron. (Ann. ch. phys. [3] XXII, 506; Pharm. Centr. 1848, 833.)

viel Antimonoxyd; bei dem Concentriren der Lösung über Schwefelsäure bildet sich eine blumenkohlähnliche Masse, welche bei Digestion mit Wasser den gröfsten Theil des gelöst gewesenen Antimonoxyds ungelöst zurückläfst. — Pyrophosphors. Silberoxyd in Ammoniak gelöst und mit Alkohol gefällt, giebt farblose kleine Nadeln, welche an der Luft Ammoniak verlieren.

H. Rose (1) hielt es für wahrscheinlich, dafs man aus dem gewöhnlich-phosphors. Natron das eine Atom basisches Wasser austreiben könne, ohne das Salz in pyrophosphorsaures zu verwandeln. Der Versuch ergab indefs, dafs zwar dem Salz bei 240° fast alles Wasser entzogen werden kann, dafs es aber auch dann fast ganz in pyrophosphors. Natron umgewandelt war. Er hat die Reactionen des pyrophosphors. Natrons genau untersucht. Die Umwandlung der gelösten Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure gelingt nach Weber durch einen Ueberschufs an Alkali nur dann, wenn die zur Trocknifs abgedampfte Masse vollständig geschmolzen wird, durch Säuren um so vollständiger, je stärker sie sind, und am besten also durch concentrirte Schwefelsäure. — Nach Rose fällt die Pyrophosphorsäure die Eiweifslösung nicht. Nach ihm giebt es noch eine zweite Art von Pyrophosphorsäure, verschieden von derjenigen, welche in dem durch Glühen des gewöhnlich-phosphors. Natrons dargestellten pyrophosphors. Natron enthalten ist; die Salze jener Art lassen sich nach ihm in ähnlicher Weise darstellen, wie die (unten zu besprechenden) unlöslichen metaphosphors. Salze von Maddrell: durch Erhitzen von Salzen mit einem Ueberschufs an Phosphorsäure, aber bei nicht so starker Hitze, dafs metaphosphors. Verbindungen entstehen können. So läfst sich nach ihm aus salpeters. Kupferoxyd und Phosphorsäure ein unlösliches Kupfersalz darstellen, dessen durch Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung abgeschiedene Säure sich wie gewöhnliche Pyrophosphorsäure verhält.

Pyrophosphorsäure; Submodificationen derselben.

(1) Am S. 337 angeführten Orte.

Pyrophosphorsaure Doppelsalze.

Persoz (1) hat Untersuchungen über pyrophosphors. Doppelsalze veröffentlicht (2). Die Niederschläge, welche pyrophosphors. Natron oder Kali in andern Salzlösungen hervorbringt, lösen sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder auf; einige solcher Niederschläge (pyrophosphors. Baryt, Kalk und Silberoxyd) schwerer, andere so leicht, dafs in gewissen Metalllösungen (den Lösungen von Zinnoxyd und Goldoxyd z. B.) durch pyrophosphors. Alkali gar keine Fällung hervorgebracht wird. In diesen Doppelverbindungen sind häufig die Bestandtheile mit sehr veränderten Eigenschaften enthalten; so z. B. hat die Auflösung von pyrophosphors. Eisenoxyd in pyrophosphors. Natron nicht den charakteristischen Geschmack der Eisenoxydlösungen, nicht die Farbe (sie ist farblos), nicht die Reactionen derselben (Schwefelwasserstoff bringt damit keine Abscheidung von Schwefel hervor, sondern nur braune Färbung, Schwefelammonium grüne Färbung, und erst nach einiger Zeit einen Niederschlag, welcher bei dem Auswaschen verschwindet und die Flüssigkeit grünbraun färbt). Im isolirten Zustande lassen sich die pyrophosphors. Doppelsalze erhalten durch Zusatz von pyrophosphors. Natron oder Kali zu einer Metalllösung, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, Auswaschen desselben, Lösen in pyrophosphors. Natron oder Kali, und Krystallisirenlassen durch freiwillige Verdunstung; — oder besser so, dafs man pyrophosphors. Natron oder Kali zu einer verdünnten salzsauren oder schwefelsauren Auflösung der Basis, welche in ein Doppelsalz eingehen soll, zusetzt, bis der zuerst entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat (was durch Schütteln zu befördern und wobei ein Ueberschufs von pyrophosphors. Alkali möglichst zu vermeiden ist), und dann die in der Lösung überhaupt befindlichen

(1) Ann. ch. phys. [3] XX, 315; Ann. Ch. Pharm. LXV, 163; J. pr. Chem. XLI, 353; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 609. — (2) Die Eigenthümlichkeit des pyrophosphors. Natrons, leicht Doppelsalze zu bilden, hatte schon Stromeyer (Schweigger's Jahrb. LVIII, 123) hervorgehoben.

Verbindungen nach einander auskrystallisiren läfst, wo, je nach der Löslichkeit der andern, das pyrophosphors. Doppelsalz zuletzt oder früher sich ausscheidet. — Bezüglich einzelner so dargestellter Doppelsalze berichtet Persoz folgendes. *Pyrophosphors. Magnesia-Natron* ist sehr unbeständig, seine Auflösung sich selbst überlassen trübt sich schnell. — *Pyrophosphors. Uranoxyd-Natron* ist rein gelb, sehr löslich, so dafs seine Lösung bis zur dicken Syrupconsistenz concentrirt werden kann, ohne dafs sie krystallisirt; seine Lösung wird weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium zersetzt. — Eben so wenig findet diés statt bei der Lösung von *pyrophosphors. Chromoxyd-Natron*, welche die Farbe von Nickelvitriol hat, und aus welcher keine Krystalle erhalten werden konnten. — *Pyrophosphors. Thonerde-Natron* ist farblos und leicht in Wasser löslich; die Lösung bis zu einem gewissen Grade concentrirt trübt sich unter Absatz von pyrophosphors. Thonerde. — Das *pyrophosphors. Eisenoxyd-Natron* ist farblos und leicht löslich; die Lösung kann bis zur Syrupconsistenz eingedampft werden, aber dann tritt eine ähnliche Zersetzung ein wie bei der Thonerdeverbindung; hinsichtlich der Reactionen dieses Doppelsalzes vergl. S. 352; die Zusammensetzung ist $2\,Fe_2O_3, 3\,PO_5 + 2\,(2\,NaO, PO_5) + x\,HO$ (1). — *Pyrophosphors. Eisenoxydul-Natron* existirt nur in Auflösung, welche sich an der Luft zersetzt; Schwefelammonium bringt sogleich eine vollständige Fällung hervor. — *Pyrophosphors. Kupferoxyd-Natron* wurde in zwei verschiedenen Verbindungsverhältnissen krystallisirt erhalten: $2\,CuO, PO_5 + 2\,NaO, PO_5 + 12\,HO$ und $2\,CuO, PO_5 + 3(2\,NaO, PO_5) + 24\,HO$; beide Verbindungen sind him-

Pyrophosphorsaure Doppelsalze.

(1) Fleitmann und Henneberg, welche einige der von Persoz angegebenen Versuche wiederholten, fanden für das bei 100° getrocknete pyrophosphors. Eisenoxyd-Natron (erhalten durch Kochen von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von pyrophosphorsaurem Natron und Fällen mit Weingeist) $2\,Fe_2O_3, 3\,PO_5 + 2\,(2\,NaO, PO_5) + 7\,HO$. (Ann. Ch. Pharm. LXV, 387; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 452.)

Pyrophosphorsaure Doppelsalze.

melblau (1). — *Pyrophosphors. Kupferoxyd-Kali* wurde seiner Leichtlöslichkeit wegen nur in Spuren von Krystallen erhalten; wahrscheinlich existirt auch es in mehrfachen Verbindungsverhältnissen. — In den Lösungen von Kupferoxyd-Natron- und von Kupferoxyd-Kali-Doppelsalz bringt weder Zink noch Eisen eine Trübung hervor; ersteres überzieht sich mit einer unbedeutenden Schicht Kupfer, letzteres erst nach mehreren Tagen mit mikroscopischen Kupferkrystallen. — Goldchloridlösung mit pyrophosphors. Natron gemischt bleibt klar, in der Hitze verschwindet die gelbe Farbe des Goldchlorids; Weingeist entzieht der Mischung Chlornatrium; aus der Mischung, wenn sie vor Licht und organischer Substanz geschützt sich selbst überlassen bleibt, krystallisirt nach und nach Chlornatrium und (überschüssig zugesetzt gewesenes) pyrophosphors. Natron, es bleibt eine syrupdicke Flüssigkeit, welche wahrscheinlich die Verbindung $2\ AuO_3, 3\ PO_5 + 2\ (2\ NaO, PO_5) + x\ HO$ enthält. — Die Eigenschaften der Doppelverbindungen, welche Wismuth-, Blei-, Cadmium-, Quecksilber-, Zinn-, Palladium-, Platin- und Ceroxyd, Quecksilber-, Nickel-, Kobalt- und Zinnoxydul, Beryll- und Yttererde enthalten, will Persoz später beschreiben. Er schliefst mit der Er-

(1) Fleitmann und Henneberg geben hierüber Folgendes an: Kocht man einen Ueberschufs von frisch gefälltem pyrophosphorsaurem Kupferoxyd mit einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, so scheiden sich aus der heifs filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten weifse krystallinische, in Wasser unlösliche, Krusten ab, bei 100° getrocknet $3\ (2\ CuO, PO_5) + 2\ NaO, PO_5 + 7\ HO$. Die überstehende Flüssigkeit im Wasserbade concentrirt giebt einen schwach blauen, krystallinischen, in Wasser unlöslichen Absatz, bei 100° getrocknet $3\ (NaO, CuO, PO_5) + 2\ HO$. Die Mutterlauge hiervon an der Luft sich selbst überlassen giebt zuerst Krystalle von pyrophosphorsaurem Natron, und zuletzt, wenn sie Syrupconsistenz angenommen hat, warzenförmige Gruppen eines prachtvoll blauen Salzes, bei 100° getrocknet $2\ CuO, PO_5 + 3\ (2\ NaO, PO_5) + 4\ HO$. Alle diese Salze schmelzen beim Glühen; die Zusammensetzung des ersten unter ihnen scheint auch dem weifsen unlöslichen Pulver anzugehören, in welches sich ein Theil des Kupferoxydhydrates verwandelt, wenn es mit einer Lösung von saurem pyrophosphorsaurem Natron digerirt wird. (Ann. Ch. Pharm. LXV, 387; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 452.)

innerung, wie die Existenz dieser Doppelverbindungen bei analytischen Untersuchungen zu berücksichtigen sei, und dafs sie auch für die Heilkunde wichtig werden können, und namentlich das pyrophosphors. Eisenoxyd-Natron in dieser Beziehung Aufmerksamkeit verdiene.

Hinsichtlich einer pyrophosphors. Doppelverbindung NaO, PbO, PO_5 vergl. S. 349, hinsichtlich einer solchen CaO, NaO, $PO_5 + 4\,HO$ vergl. S. 348.

Metaphosphorsäure. Maddrell's Salze.

Gregory (1) hatte angegeben, dafs die aus Knochen dargestellte magnesiahaltige Phosphorsäure gereinigt werden könne, indem man die geglühte Säure in Wasser löse, die Lösung wieder verdunste, und den Rückstand ¼—½ Stunde lang bei 315° erhalte, wo sich ein unlösliches Magnesiasalz 2 MgO, 3 PO_5 ausscheide; die hiervon abfiltrirte wässerige Lösung gebe reine Phosphorsäure. Berzelius (2) machte in Beziehung auf die Reinheit darauf aufmerksam, dafs hierbei auf den Natrongehalt der aus Knochen bereiteten Phosphorsäure keine Rücksicht genommen sei. Maddrell (3) hat nun gefunden, dafs bei dem Verfahren nach Gregory's Methode sich zuerst MgO, PO_5 ausscheidet, sodann das Salz, welches Gregory für 2 MgO, 3 PO_5 gehalten hatte, welches aber von Maddrell als 3 (MgO, PO_5) + NaO, PO_5 erkannt wurde; die hiervon abgeschiedene Phosphorsäure enthielt aber immer noch Magnesia und Natron. Bei dem Erhitzen eines Ueberschusses derselben mit schwefels. Nickel- oder Kobaltoxydul bis über 316° setzte sich 6 (NiO, PO_5) + NaO, PO_5 oder 6 (CoO, PO_5) + NaO, PO_5 ab; erstere Verbindung ist ein grünlich-gelbes Pulver, letztere prächtig rosenroth; beide sind unlöslich in Wasser und verdünnter Säure, löslich in concentrirter Schwefelsäure. — Mit reiner, aus Phosphor und Salpetersäure bereiteter, Säure stellte Maddrell folgende Salze dar : *Metaphosphors. Nickeloxydul*, NiO, PO_5,

(1) Ann. Ch. Pharm. LIV, 94; Pharm. Centr. 1845, 587. — (2) Jahresbericht XXVI, 133. — (3) Phil. Mag. [3] XXX, 322; Chem. Soc. Mem. III, 273; Ann. Ch. Pharm. LXI, 53; J. pr. Chem. XLI, 181; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 299.

Maddrell's Salze.

als grünlich-gelbes, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches, in concentrirter Schwefelsäure lösliches, Pulver, durch Mischen von Nickelvitriollösung mit überschüssiger Phosphorsäure, Abdampfen, Erhitzen über 316°, wo es sich absetzt. Ebenso wurden das *Kobalt*- und das *Manganoxydulsalz*, CoO, PO_5 und MnO, PO_5, dargestellt, welche sich von dem vorhergehenden nur durch die Farbe unterscheiden; ersteres ist rosenroth, letzteres weifs. — Das *Kupferoxydsalz*, CuO, PO_5, wurde ebenso aus salpeters. Kupferoxyd als bläulich-weifses Pulver erhalten; das *Eisenoxydsalz*, $Fe_2O_3, 3 PO_5$, ebenso aus Eisenchlorid als weifses Pulver. — Das *Thonerdesalz*, Al_2O_3, $3 PO_5$, schied sich als weifses Pulver ab, als eine Lösung von Thonerde in überschüssiger verdünnter Phosphorsäure abgedampft und über 316° erhitzt wurde. Ebenso dargestellt wurden das *Chromoxydsalz*, $Cr_2O_3, 3 PO_5$, prächtig grün, auch in concentrirten Säuren unlöslich; das *Baryt*-, *Strontian*-, *Kalk*- und *Magnesiasalz*, welche allgemein nach der Formel MeO, PO_5 zusammengesetzt sind und weifse Pulver bilden. — Nach dem Zusammenschmelzen von 2 Theilen chlors. Kali und 1 syrupdicker Phosphorsäure, starkem Erhitzen und Digeriren der geschmolzenen Masse mit Wasser blieb das *Kalisalz*, KO, PO_5, als weifses, in Wasser unlösliches, in verdünnten und concentrirten Säuren lösliches, Pulver zurück. Ganz ähnlich verhält sich das *Natronsalz*, NaO, PO_5, welches ebenso aus salpeters. Natron dargestellt wurde; es ist gleichfalls ein in Wasser unlösliches weifses Pulver.

Graham's Metaphosphorsäure.

Dieses Natronsalz unterscheidet sich also auffallend von dem amorph-glasartigen metaphosphors. Natron Graham's, welches an der Luft zerfliefslich ist und eine Modification der Metaphosphorsäure enthält, welche mit Kalk, Baryt und Magnesia Verbindungen von Terpenthinconsistenz bildet (1). Eine dritte Modification der einbasischen oder

(1) Das Graham'sche metaphosphorsaure Natron giebt nach Fleitmann mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, welcher sogleich abfiltrirt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen, sodann zwischen Fliefs-

Fleitmann u. Henneberg's Salze.

Metaphosphorsäure ist durch Fleitmann und Henneberg (1) untersucht worden, und zeichnet sich dadurch aus, dafs sie mit allen Basen in Wasser auflösliche und krystallisirbare Verbindungen giebt. — Der Ausgangspunct für die Darstellung dieser Verbindungen ist das Natronsalz, welches auf zweierlei Weise erhalten werden kann. Entweder durch allmälig steigende Erhitzung des gewöhnlich-phosphors. Natron-Ammoniaks (mikrokosm. Salz), wo zuerst Ammoniak und Wasser entweichen und sich eine trockne, weifse, in Wasser zu saurer Flüssigkeit vollkommen lösliche, Salzmasse bildet, welche gepulvert und unter fleifsigem Umrühren weiter erhitzt das noch übrige Wasser und die saure Reaction verliert; unterbricht man das Erhitzen, wenn sich letztere Reaction eben noch zeigt, und behandelt die Masse mit Wasser, so ergiebt sich ein unlöslicher und ein löslicher Theil, welcher letztere durch Verdunstung bei etwa 30°, nicht durch Erkalten einer heifsgesättigten Lösung, zum Krystallisiren gebracht wird. Oder durch sehr langsames Abkühlen des geschmolzenen (Graham'schen) metaphosphors. Natrons (durch Glühen und Schmelzen des phosphors. Natron-Ammoniaks oder des bei der eben angegebenen Bereitung sich bildenden unlöslichen Salzes), wo eine krystallinische Masse erhalten wird, welche mit nicht allzu überschüssigem warmem Wasser behandelt eine in zwei Schichten getheilte Flüssigkeit giebt, deren gröfsere zur Krystallisation gebracht werden kann. Die auf eine dieser Arten gewonnenen Krystalle des *Natronsalzes* scheinen dem triklinometrischen System anzugehören; sie lösen sich in dem 4,5fachen Gewicht reinen Wassers und geben

papier stark ausgeprefst und geschmolzen die Zusammensetzung AgO, PO_5 hat; blieb der Niederschlag über Nacht mit der Flüssigkeit in Berührung und wurde er dann mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet, so war seine Zusammensetzung nach Weber $3\,AgO,\ 2\,PO_5 + HO$. (H. Rose am S. 337 angef. Orte.) — (1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 304; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 385; Gerhardt u. Laurent's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 12.

Fleitmann u. Henneberg's Salze.

ihm einen kühlenden, rein salzigen Geschmack; die kalte wässerige Lösung hält sich lange ohne Zersetzung, bei dem Kochen tritt saure Reaction und Zersetzung ein; in Alkohol ist das Salz gar nicht, in sehr verdünntem Weingeist schwer löslich. Die Krystalle sind $NaO, PO_5 + 4 HO$; über Schwefelsäure und im Wasserbad verlieren sie den gröfsten Theil des Wassers. — Versetzt man eine concentrirte Lösung des Natronsalzes mit vielem salpeters. Silberoxyd (bei weniger ist eine Einmischung von Natronsalz nicht zu vermeiden), so krystallisirt allmälig das *Silbersalz* in schönen durchsichtigen, anscheinend dem monoklinometrischen System angehörigen, Krystallen heraus, $3 (AgO, PO_5) + 2 HO$ (1). — Das *Bleisalz*, ebenso krystallisirt dargestellt, ist $PbO, PO_5 + HO$. — Aus der Mischung von Chlorbaryum und dem Natronsalz krystallisirt bei Vorwalten des erstern das *Barytsalz* $BaO, PO_5 + 2 HO$ (bei 100° verliert es ½ des Wassergehalts) in schiefen rhombischen Prismen, bei Vorwalten des letztern ein löslicheres Doppelsalz $2 (BaO, PO_5) + NaO, PO_5 + 8 HO$ in sternförmigen Gruppen (5 HO entweichen bei 100°). Auch mit Kalk und Zinkoxyd lassen sich Doppelsalze darstellen, welche auf 1 NaO 2 Aeq. der andern Basis enthalten. — Noch wird angeführt, dafs sich die Kalk- und die Strontianverbindung durch schöne Krystallisation auszeichnen, die Verbindungen der Magnesia, des Zinkoxyds, des Mangan- und des Kobaltoxyduls hingegen weniger gut krystallisiren.

H. Rose's vierte Submodification der Metaphosphorsäure.

H. Rose (2) hat eine vollständigere Vergleichung der Eigenschaften und Reactionen der drei eben besprochenen Submodificationen der Metaphosphorsäure (in den Graham'schen, in den Maddrell'schen und in den Fleitmann und Henneberg'schen Salzen) — wenn dieser Namen bei-

(1) Die in dem Silbersalz enthaltene Säure läfst sich nach Fleitmann durch Schwefelwasserstoff leicht isoliren, und giebt dann mit kohlens. Natron gesättigt wieder das ursprüngliche Natronsalz, und mit Ammoniak neutralisirt und mit salpeters. Silberoxyd versetzt wieder das krystallisirte Silbersalz (H. Rose am S. 337 angef. Ort). — (2) A. S. 337 a. O.

beibehalten wird für die Säure, deren Salze auf 1 Aeq. Basis 1 Aeq. Säure enthalten — gegeben; als eine vierte ist nach ihm wahrscheinlich die durch Verbrennen des Phosphors erhaltene Säure zu unterscheiden, welcher es vorzugsweise eigenthümlich ist, in Chlorbaryumlösung einen starken Niederschlag hervorzubringen. Alle Submodificationen der Metaphosphorsäure (und die auflöslichen Salze derselben bei Zusatz von Essigsäure) fällen Eiweifslösung; diese Eigenschaft kommt der Pyrophosphorsäure nicht zu, obgleich diefs noch neuerdings von Berzelius angegeben wurde. Bei stärkerem Erhitzen einer concentrirten Lösung gewöhnlicher Phosphorsäure, so dafs sie anfängt sich zu verflüchtigen, entsteht Metaphosphorsäure, welche Chlorbaryum sogleich stark fällt; bei einem gewissen schnellen Erhitzen kann man aber auch eine Säure erhalten, welche mit Chlorbaryum keinen Niederschlag giebt. — Weber hat Rose's frühere Angaben bestätigt, dafs die geschmolzene Phosphorsäure etwas weniger Wasser enthält, als der Formel $PO_5 + HO$ entspricht; solche, die lange bei einer Temperatur erhalten war, wobei sie schwach sich zu verflüchtigen anfing, enthielt 10,2 pC. Wasser.

H. Rose's vierte Submodification der Metaphosphorsäure.

Blumenau (1) hat auf eine bei dem Erhitzen und Schmelzen von Phosphorsäure, welche aus Knochen bereitet und mit Schwefelwasserstoff, Alkohol und Schwefelsäure möglichst gereinigt war, auftretende Färbung aufmerksam gemacht, welche er der Bildung von Eisensäure oder von Uebermangansäure oder von beiden zuschreibt.

Andere neue Modificationen der Phosphorsäure.

Fleitmann und Henneberg nehmen, gestützt auf den Wassergehalt mehrerer Salze und die Zusammensetzung der Doppelsalze, für alle von ihnen untersuchten oben erwähnten Salze als die wahrscheinlichste Constitution an, dafs sie 3 Aeq. fixer Basis auf 3 Aeq. Phosphorsäure enthalten. Sie discutiren Graham's Ansicht über die verschiedenen Zustände der Phosphorsäure, und schliefsen sich Liebig's Ansicht an, die Zusammensetzung der verschie-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 117.

Neue Modificationen der Phosphorsäure.

denen phosphors. Salze unter dem Gesichtspunkt zu betrachten, dafs man sie bei gleichem Gehalt an Basis vergleicht, z. B. nach dem Schema (wenn MO 1 Aeq. Basis bedeutet):

$6 MO + 2 PO_5$ $6 MO + 3 PO_5$........ $6 MO + 6 PO_5$

wo $6 MO + 2 PO_5$ die gewöhnlich-phosphorsauren, $6 MO + 3 PO_5$ die pyrophosphorsauren, $6 MO + 6 PO_5$ die metaphosphorsauren Salze repräsentirt, und der Uebergang der einen Art in eine folgende als auf dem Zutreten von Phosphorsäure beruhend angesehen werden kann. Sie haben die Lücken, welche sich in obigem Schema noch ergeben, auszufüllen gesucht durch Darstellung der Salze $6 MO + 4 PO_5$ und $6 MO + 5 PO_5$.

Sie stellten zuerst die Natronverbindungen dar, und zwar durch Zusammenschmelzen der Verbindungen 6 NaO, $2 PO_5$ oder 6 NaO, $3 PO_5$ mit 6 NaO, $6 PO_5$ in den gewünschten Verhältnissen [2 (6 NaO, $3 PO_5$) + (6 NaO, $6 PO_5$) ist = 18 NaO, $12 PO_5$ = 6 NaO, $4 PO_5$, oder (6 NaO, $2 PO_5$) + (6 NaO, $6 PO_5$) = 12 NaO + $8 PO_5$ = 6 NaO, $4 PO_5$]. Es werden 76,87 Graham'sches metaphosphors. Natron mit 100 wasserfreiem pyrophosphors., oder 187,27 metaphosphors. Natron mit 100 der Verbindung 3 NaO, PO_5 durch Pulvern innig gemischt und längere Zeit im Schmelzen erhalten; bei dem Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch. Ein Ueberschufs des fein gepulverten Salzes wird mit heifsem Wasser übergossen, die Flüssigkeit abfiltrirt und über Schwefelsäure oder an der Luft krystallisiren lassen. Die Krystallisation tritt oft erst nach 12 bis 24 Stunden ein und ergiebt eine weifse körnige Krystallmasse, welche unter dem Mikroscop zarte Blättchen zeigt. Die Mutterlauge wird durch Ablaufenlassen getrennt, das Salz mit etwas kaltem Wasser gewaschen und zwischen Fliefspapier getrocknet. Das so dargestellte Natronsalz ergab die Zusammensetzung 6 NaO auf $4 PO_5$ und einen Wassergehalt, welcher zwischen 7,4 und 8,9 pC. schwankte; es löst sich in etwa 2 Theilen kalten Wassers; die Lösung reagirt schwach alkalisch, aber bald tritt eine Zersetzung (Bildung anderer phos-

phors. Salze) und saure Reaction ein. Diese Zersetzung tritt auch schnell ein bei Behandlung mit Essigsäure; so dafs durch Auflösen darin und Fällen mit Weingeist ein gesuchtes saures Salz 4 NaO, 2 HO, 4 PO_5 nicht erhalten werden konnte. Diese Zusammensetzung kommt indefs der Masse zu, welche durch das Trocknen des sauren pyrophosphors. Natrons bei 220° entsteht; eine Auflösung dieses Salzes gab jedoch mit Silberlösung einen Niederschlag von pyrophosphors. Silberoxyd. — Durch Fällen der Lösung von 6 NaO, 4 PO_5 mit Silberlösung (ist diese nicht überschüssig angewandt, so ist dem Niederschlag gewöhnlich-phosphors. Silberoxyd beigemischt) wurde ein Silbersalz 6 AgO, 4 PO_5 dargestellt (bei 100° getrocknet, enthält es nur eine unbedeutende Menge Wasser; sein Schmelzpunkt liegt nicht sehr hoch); durch Fällen mit schwefels. Magnesia ein Niederschlag, geglüht 6 MgO, 4 PO_5; ebenso mit Chlorbaryum und Chlorcalcium 6 BaO, 4 PO_5 und 6 CaO, 4 PO_5; letztere drei Verbindungen sind unschmelzbar, durch zu starkes Erhitzen werden sie in Säuren unlöslich. — Fleitmann und Henneberg schlagen für die in diesen Salzen enthaltene Säure den Namen *Sesquiphosphorsäure* vor, da sie gleiche Zusammensetzungsverhältnisse zeigen wie einige von Berzelius als Sesquiphosphate benannte Salze. Ein characteristisches Unterscheidungsmittel dieser Säure konnte nicht aufgefunden werden; in ihren Reactionen steht sie in der Mitte zwischen der Meta- und Pyrophosphorsäure. Von ersterer unterscheidet sie sich indefs durch die Unlöslichkeit der Magnesiaverbindung, von letzterer durch die Löslichkeit des Silbersalzes in einem grofsen Ueberschufs des Natronsalzes.

Neue Modificationen der Phosphorsäure.

Das Natronsalz 6 NaO, 5 PO_5 wurde durch Zusammenschmelzen von 2 (6 NaO, 6 PO_5) + (6 NaO, 3 PO_5) [= 18 NaO, 15 PO_5 = 6 NaO, 5 PO_5], d. h. 307,5 metaphosphors. auf 100 pyrophosphors. Natron dargestellt; es bildet dann eine glasartige Masse und krystallisirt noch viel schwieriger als die vorher beschriebene Natronverbindung.

Der Niederschlag mit Silberlösung wird leicht von einem Ueberschufs des Natronsalzes aufgelöst; geschmolzen ergab er die Zusammensetzung 6 AgO, 5 PO_5.

Schwefelphosphorsäure PS_2O_3.

Chlorschwefelphosphor giebt, nach Wurtz (1), mit einem Ueberschufs einer Natronlauge von mittlerer Concentration im Wasserbad erhitzt, ein nach dem Erkalten fest werdendes Gemenge von dem Natronsalz einer Schwefel und Phosphor enthaltenden Säure (2) und Chlornatrium ($PCl_3S_2 + 6NaO = PS_2O_3, 3NaO + 3NaCl$). Das erstere reinigt man durch Waschen mit wenig kaltem Wasser und Umkrystallisiren. Die Krystalle sind dünne Blättchen, nach Provostaye (3) dem hexagonalen System angehörig, gebildet durch die vorherrschenden Endflächen, ein Rhomboëder R und sein erstes stumpferes — ½ R. Für R ist die Hauptaxe = 1,92, der Seitenkantenwinkel = 104° 20′. Die Krystalle sind unlöslich in Alkohol, leicht löslich in siedendem Wasser, an der Luft verwitternd. Sie sind zusammengesetzt nach der Formel $PS_2O_3, 3NaO + 24HO$, entsprechend dem Natronsalz der gewöhnlichen Phosphorsäure $PO_5, 3NaO + 24HO$, mit welchem sie indefs nicht isomorph sind. Die Auflösung reagirt stark alkalisch; Chlor, Jod und Brom zersetzen sie sogleich, scheiden Schwefel ab, bemächtigen sich eines Theils des Natriums und bilden ein phosphors. Salz ($PS_2O_3, 3NaO + 2Cl = PO_5, NaO + 2ClNa + S_2$); Salpetersäure, selbst verdünnte, wirkt ähnlich. Nicht oxydirende Säuren, selbst die schwächsten, scheiden die Schwefelphosphorsäure aus, welche sofort sich in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt ($PS_2O_3, 3HO + 2HO = PO_5, 3HO + 2SH$). — Schwefelphosphors. Kali konnte nicht rein erhalten werden; es ist sehr löslich in Wasser und krystallisirt schwierig. Kalk-, Baryt- und Strontiansalz sind unlöslich in Wasser.

(1) Compt. rend. XXIV, 288; Ann. ch. phys. [3] XX, 472; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 245; J. pr. Chem. XLII, 209. — (2) Auf die Bildung dieser Säure machte auch Cloëz später aufmerksam (Compt. rend. XXIV, 389). — (3) Ann. ch. phys. [3] XX, 482; Compt. rend. XXIV, 358.

Das Nickeloxydul- und das Kobaltoxydulsalz gleichfalls; sie schwärzen sich bei dem Kochen. Das Eisenoxydsalz wird als ein gallertartiger, dunkelrother Niederschlag erhalten, welcher durch Kochen nicht verändert wird. Das Bleisalz ist im Augenblick der Präcipitation weifs, wird aber nach einigen Stunden schwarz (und die Flüssigkeit sauer), indem Schwefelblei und phosphors. Bleioxyd entsteht. Das Kupfersalz zersetzt sich noch leichter; das Silber- und das Quecksilbersalz existiren gar nicht; bei dem Mischen des Natronsalzes mit Silberlösung bildet sich sogleich Schwefelsilber.

Phosphorwasserstoff.

Eine zweckmäfsige Vorrichtung zur Entwicklung von Phosphorwasserstoff, so dafs diese nach Belieben unterbrochen und wieder eingeleitet werden kann, hat Knop (1) beschrieben.

Phosphorchlorid.

Cahours (2) hat die Einwirkung des Phosphorchlorids auf mehrere organische Substanzen untersucht; bei den einzelnen der letztern werden die von ihm erhaltenen Resultate mitgetheilt werden (vergl. Anissäure, Benzoësäure, Benzilsäure, Cuminsäure, Zimmtsäure, Nitranissäure, Nitrobenzoësäure, Bittermandelöl, Römisch-Kümmelöl, Zimmtöl).

Mitscherlich hatte die Dampfdichte von PCl_5 zu 4,85 bei 185° gefunden, was anzeigt, dafs 1 Aequivalent PCl_5 6 Volum erfülle, das Volum von O = 1 gesetzt. Diese Condensation im Dampfzustand steht isolirt da, und Cahours (3) hat hierüber Versuche angestellt. Es ist bekannt, dafs für mehrere organische Substanzen das Verhältnifs des spec. Gew. des Dampfs zu dem der Luft je nach der Temperatur sehr verschieden ist, und erst bei Temperaturen, die sehr weit über dem Siedepunkt liegen, con-

(1) Pharm. Centr. 1848, 649. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 327; J. pr. Chem. XLV, 129; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXX, 39; Pharm. Centr. 1848, 75. 593; J. pharm. [3] XIV, 220. — (3) Ann. ch. phys. [3] XX, 369; J. pr. Chem. XLI, 368; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 618.

Phosphorchlorid.

stant wird; für PCl_5 fand er dasselbe, nämlich das spec. Gewicht :

bei 182° = 5,078	bei 230° = 4,302	bei 288° = 3,67	bei 327° = 3,656
190 = 4,987	250 = 3,991	289 = 3,69	336 = 3,656
200 = 4,851	274 = 3,840	300 = 3,654	

Hiernach erfüllt das Aeq. PCl_5 8 Volume (nach welcher Annahme sich das spec. Gewicht des Dampfs zu 3,61 berechnet). Diese Condensation ist auch ungewöhnlich, und Cahours meint defshalb, man müsse PCl_5 als aus PCl_3 und Cl_2 bestehend ansehen, welche beide Bestandtheile sich im Gaszustand zu gleichen Volumen und ohne Condensation vereinigt haben.

Chlorschwefelphosphor.

Für den Chlorschwefelphosphor (PS_2Cl_3), welcher nach ihm zwischen 126 und 127° siedet, fand er die Dampfdichte :

5,963 bei 168°; 5,879 bei 244°; 5,878 bei 298°,

entsprechend einer Condensation auf 4 Volume. Cahours betrachtet ihn als PCl_3, S_2.

Phosphoroxychlorid.

Für die Dampfdichte des Phosphoroxychlorids (PO_2Cl_3, Siedepunkt 109°; vergl. das Folgende) fand er :

5,334 bei 151°; 5,298 bei 215°; 5,295 bei 275°,

entsprechend einer Condensation auf 4 Volume; er betrachtet diese Verbindung als PCl_3, O_2. Seine Anschauungsweise aller dieser Verbindungen stützt er vorzugsweise auf die an PCl_5 gemachten Beobachtungen, und zwar aufser der oben angeführten auch darauf, dafs Schwefelwasserstoff oder Wasserdampf aus PCl_5 nur 2 Aequiv. Chlor austreten lasse, wonach der Rest, PCl_3, als ein näherer Bestandtheil in ihm anzusehen sei.

Das Phosphoroxychorid entdeckte Wurtz (1), welcher fand, dafs Phosphorchlorid, in einem Gefäfs mit einem Röhrchen, welches Wasser enthält, zusammengestellt und so fortwährend in feuchter Luft befindlich, Salzsäure bildet und ein Oxychlorid PCl_3O_2 ($PCl_5 + 2HO = PCl_3O_2 + 2HCl$). Nach Zersetzung des Phosphorchlorids destillirt man; das

(1) Am S. 362 angeführten Orte.

zuerst übergehende enthält Salzsäure, bei 110° destillirt das Oxychlorid. Es ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit; sein Geruch erinnert an den des Phosphorchlorürs (PCl_3). Spec. Gew. 1,7 bei 12°; Siedep. 110°. Die Dampfdichte wurde von Wurtz = 5,40 gefunden; 1 Aequiv. erfüllt im Dampfzustand 4 Volume. Es bildet an der Luft weifse Dämpfe; mit Wasser in Berührung löst es sich auf unter Bildung von Salzsäure und Phosphorsäure (1). Phosphoroxychlorid.

Wurtz stellt folgende Reihe von Körpern, als zu demselben Typus gehörig, zusammen :

Phosphorchlorid	PCl_5	Phosphorsäure . . .	PO_5, 3 HO
Chlorschwefelphosphor	PCl_3S_2	Schwefelphosphors.	PO_3S_2, 3 HO
Phosphorsulfid	PS_5	Phosphorige Säure	PO_4H, 2 HO
Phosphoroxychlorid	PCl_3O_2	Unterphosphorige S.	PO_3H_2, HO
Phosphorchloramidür	PCl_3Ad_2 ? (Gerhardt)		

Versuche, die Verbindungen PCl_3Br_2, PCl_3J_2, PCl_3Cy_2 darzustellen, gelangen nicht.

Deville (2) hat das spec. Gewicht des Schwefels in seinen verschiedenen Zuständen bestimmt. Für den rhombisch krystallisirten fand er (bezogen auf Wasser vom Maximum der Dichtigkeit) 2,070 bei gediegenem, 2,063 bei aus Schwefelkohlenstoff angeschossenem. Für den monoklinometrisch krystallisirten fand er 1,958 sogleich nach dem Uebergang aus dem geschmolzenen in den krystallisirten Zustand; das spec. Gew. stieg allmälig, nach acht Monaten bis 2,050. Amorpher Schwefel zeigte gleich nach seiner Bereitung bei verschiedenen Darstellungen 1,919 und 1,928; das spec. Gew. stieg allmälig, in elf Monaten bis 2,051 und 2,061. Diese Versuche bestätigen im Wesentlichen die früheren von Marchand und Scheerer. Schwefel.

(1) Cahours erhielt das Phosphoroxychlorid bei der Einwirkung des Phosphorchlorids (PCl_5) auf Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl) als den Theil des Destillats, welcher bei der Rectification zwischen 108 und 112° übergeht. Er fand den Siedepunkt gleichfalls gegen 110°, das spec. Gewicht = 1,673 bei 14°, die Dampfdichte = 5,372 bei 211° (vergl. andere Versuche von ihm oben S. 364). (Ann. ch. phys. [3] XXIII, 329.) — (2) Compt. rend. XXV, 857; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 106.

Schwefel.

Pasteur (1) hat beobachtet, dafs auch bei gewöhnlicher Temperatur der Schwefel, aus Schwefelkohlenstoff krystallisirend, die monoklinometrische Form annehmen kann, welche sonst nur an dem aus dem geschmolzen flüssigen in den festen Zustand übergehenden beobachtet wurde.

Deville (2) hält die Bildung monoklinometrischer Krystalle von Schwefel aus einer Auflösung desselben in Schwefelkohlenstoff für verknüpft mit der Gegenwart *weichen* Schwefels in der Auflösung; durch diese werde auch die röthliche Färbung des so krystallisirenden Schwefels bewirkt. Weiter giebt er an, Schwefelkohlenstoff löse bei 12° 0,35 seines Gewichts an Schwefel. Rhombischer Schwefel (gleichgültig ob natürliche oder künstliche Krystalle) löse sich darin ohne Rückstand, monoklinometrischer (frisch bereiteter oder schon umgewandelter) hinterlasse einen weifslichen, sehr leichten Rückstand, nie über 0,03 des ursprünglichen Gewichts; rasch erkalteter Schwefel (weicher Schwefel oder Schwefelblumen) hinterlasse einen solchen von 0,11 bis 0,35 des ursprünglichen Gewichts.

Nach Schrötter (3) ist der amorphe Schwefel unlöslich in Schwefelkohlenstoff; um ein an der amorphen Modification reiches Präparat darzustellen, erhielt er Schwefel 68 Stunden lang bei 360°, und kühlte ihn dann rasch ab.

Unterschweflige Säure.

Jacquelain (4) hat kurz angegeben : schweflige Säure und Schwefel im Entstehungszustand können sich direct zu unterschwefliger Säure vereinigen; letztere entstehe bei der Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser (hier entsteht Pentathionsäure, vergl. S. 376); unterschwefligs. Baryt könne man reichlich darstellen, indem man eine Lösung von Schwefelbaryum mit etwas überschüssiger Lösung von schwefliger Säure mische, auf 50° erwärme, filtrire u. s. w., oder indem man

(1) Compt. rend. XXVI, 48; Ann. ch. phys. [3] XXIV, 459; Pogg. Ann. LXXIV, 94; J. pr. Chem. XLIV, 120; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 228. — (2) Compt. rend. XXVI, 117; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 200. — (3) Wien. Acad. Ber. 1848, II, 200. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXI, 110; J. pr. Chem. XLII, 338.

schweflige Säure bei 50° in eine Barytlösung leite, welche Schwefel suspendirt enthalte. Unterschweflige Säure.

F. Kefsler (1) hat mehrere unterschwefligsaure Salze genauer untersucht. Für das *Kalisalz* lagen Angaben vor, wonach es in vier Verhältnissen mit Wasser krystallisiren könne (Rammelsberg analysirte ein Salz $3(KO, S_2O_2) + HO$; Döpping erhielt durch Zerlegen von Fünffach-Schwefelkalium mit einfach-chroms. Kali bald ein prismatisches Salz $KO, S_2O_2 + HO$, bald ein in rhombischen Pyramiden krystallisirendes $2(KO, S_2O_2) + 3HO$; Plessy wollte durch Kochen von schwefligs. Kali mit Schwefel $KO, S_2O_2 + 2HO$ erhalten haben). Kefsler erhielt, nach allmäligem Zusatz von heifser Lösung zweifach-chromsauren Kalis zu gleichfalls heifser Lösung von Fünffach-Schwefelkalium und Abdampfen der Flüssigkeit bei 30°, dünne vierseitige Prismen von der Zusammensetzung $3(KO, S_2O_2) + HO$; die Mutterlauge gab stark geschüttelt kleine körnige Krystalle, welche in warmem Wasser aufgelöst bei dem Erkalten Krystalle bildeten, deren Grundform eine rhombische Pyramide und deren Zusammensetzung $3(KO, S_2O_2) + 5HO$ war, mit welcher Formel auch die in Döpping's Analysen gefundenen Resultate sich vereinigen lassen. Unterschwefligs. Kali, durch Kochen von schwefligs. Kali mit Schwefel erhalten, zeigte ganz dieselben Erscheinungen bezüglich der Bildung von beiderlei Krystallen. — Ein *Doppelsalz von unterschwefligs. Kali und Cyanquecksilber*, $KO, S_2O_2 + Hg\,Cy$, wurde nur Einmal erhalten, durch Zusatz von etwas Alkohol zu einer Lösung gleicher Aequivalente beider Salze und Concentriren der Mutterlauge im luftleeren Raum, als grofse vierseitige Prismen. — *Unterschwefligs. Strontian* wird am leichtesten erhalten, wenn man heifse concentrirte Lösungen gleicher Aequivalente salpeters. Strontians und unterschwefligs. Natrons mischt, wo jenes Salz bei dem Erkalten auskrystallisirt; $SrO, S_2O_2 + HO$ scheidet sich in

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 274; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 231; Pharm. Centr. 1848, 501.

Unterschweflige Säure. kleinen prismatischen Krystallen ab bei dem Abdampfen einer Lösung bei oder über 50°. — Das *Doppelsalz* von *Magnesia* und *Kali* erhielt Kessler durch Mischen heifser Lösungen gleicher Aequiv. unterschwefligs. Kalis und schwefels. Magnesia; bei dem Erkalten scheidet sich das schwefels., aus der Mutterlauge bei dem Verdunsten in niederer Temperatur das unterschwefligs. Doppelsalz aus. Das entsprechende Ammoniakdoppelsalz, $MgO, S_2O_2 + NH_4O, S_2O_2 + 6 HO$, erhielt er durch Zersetzung des schwefels. Doppelsalzes mit unterschwefligs. Strontian; die concentrirte Lösung trübt sich leicht in der Wärme, und setzt erst unter 0° leicht zerfliefsliche Krystalle des Doppelsalzes ab.

Schweflige Säure. Die feste Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser hat Pierre (1) genauer untersucht. Der krystallinische Körper, welcher durch Einleiten von schwefliger Säure und Wasserdampf in ein bis — 6 oder — 8° erkaltetes Gefäfs erhalten war, und welchem Eis anhängen konnte, enthielt etwa 24,2 Säure auf 75,8 Wasser; Krystalle, welche sich nahe bei 0° aus einer gesättigten Auflösung von schwefliger Säure abschieden, 25,1 bis 26,1 pC. Säure; dieselben, geschmolzen und nochmals krystallisirt, 27,9 schweflige Säure, nahe entsprechend der Formel $SO_2 + 9 HO$, welche 28,3 Säure auf 71,7 Wasser verlangt. — Die Krystalle scheinen monoklinometrisch zu sein, sie sind spec. schwerer als Wasser, welches bei 10° etwa die Hälfte seines Gewichts davon auflöst; von Flüssigkeit befreit können sie einige Zeit an der Luft stehen, ohne merklich Sauerstoff zu absorbiren, bei etwas erhöhter Temperatur schmelzen sie und entwickeln dann schweflige Säure. — Pierre hat noch gefunden, dafs flüssige schweflige Säure unter ihrem Siedepunkt mit Wasser in Berührung gebracht nichts davon aufnimmt; nur etwas von der Säure tritt an das Wasser unter Bildung der vorbeschriebenen Verbindung; auch in zuge-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 416; im Ausz. Compt. rend. XXVII, 21; J. pr. Chem. XLV, 237; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 228; Pharm. Centr. 1848, 668.

schmolzenen Röhren mit Wasser bis + 12° erwärmt, nimmt die flüssige schweflige Säure so gut wie gar nichts davon auf. Schweflige Säure.

Dieselbe Verbindung, aber nicht frei von anhängendem Wasser, scheint Döpping (1) erhalten zu haben durch Einleiten von schwefligs. Gas in mit Eis umgebenes Wasser, wo sich zuletzt ein krystallinischer Körper ausschied, welcher bei — 1 bis — 2° schmolz. Döpping's Analysen dieser Krystalle ergaben 24,0 bis 25,6 pC. schweflige Säure; eine irrige Berechnung (2) liefs ihn glauben, dafs sie aus gleichviel Atomen schwefliger Säure und Wasser bestehen. Döpping vermuthet, dafs noch eine andere Verbindung bestehe, welche bei — 6 bis — 7° aus der nach Abscheidung obiger Krystalle rückständigen Flüssigkeit krystallisire; sie konnte nicht genauer untersucht werden.

J. S. Muspratt (3) hat die Zusammensetzung einiger schwefligs. Salze nochmals untersucht, für welche namentlich bezüglich des Wassergehalts seine früheren (4) und Rammelsberg's (5) Angaben nicht übereinstimmten. Für das über Schwefelsäure krystallisirte *Natronsalz* fand er wiederum NaO, SO_2 + 10 HO (nach Rammelsberg sind darin nur 7 HO enthalten). Durch Sättigen von starker Aetzammoniakflüssigkeit mit schwefliger Säure, bis der Geruch beider Körper verschwunden war, und Zusatz von Alkohol erhielt er ein sich absetzendes *Ammoniaksalz*, welchem, über Schwefelsäure getrocknet, er die Formel $2(NH_4O,SO_2)+NH_3+3HO$ beilegt. *Krystallisirtes schwefligs. Eisenoxydul* hat nach ihm, übereinstimmend mit Fordos und Gélis, die Zusammensetzung FeO, SO_2 + 3 HO; der gelbliche krystallinische Niederschlag, welchen Kali in der Schwefligsaure Salze.

(1) Petersb. Acad. Bull. VII, 100; J. pr. Chem. XLIV, 255; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 446. — (2) Vergl. Arch. ph. nat. IX, 222; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 230. — (3) Phil. Mag. [3] XXX, 414; Chem. Soc. Mem. III, 292; J. pr. Chem. XLI, 211; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 240; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 473. — (4) Ann. Ch. Pharm. L, 259. — (5) Pogg. Ann. LXVII, 245. 391.

Schwefligsaure Salze. Lösung von frisch gefälltem Eisenoxyd in wässeriger schwefliger Säure hervorbringt, ist $Fe_2O_3, SO_2 + 2(KO, SO_2) + 5HO$. Aus der Auflösung von kohlens. Nickeloxydul in Wasser, welches schweflige Säure durchströmte, erhielt er wiederum Krystalle eines *Nickeloxydulsalzes* mit der schon früher von ihm angegebenen Zusammensetzung $NiO, SO_2 + 4HO$. Wenn der Niederschlag, welchen Alkohol mit der Lösung von kohlens. Cadmiumoxyd in wässeriger schwefliger Säure hervorbringt, mit der Flüssigkeit mehrere Tage zusammen stehen blieb, bildeten sich in ihm Krystalle eines *Cadmiumsalzes* $CdO, SO_2 + 2HO$. Für das rothe *Kupfersalz*, welches aus der Einwirkung von schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes Kupferoxyd hervorgeht, und welchem Rammelsberg die Formel $CuO, SO_2 + Cu_2O, SO_2 + HO$ beigelegt hatte, beharrt Muspratt bei der Formel $Cu_2O, SO_2 + HO$; siedendes Wasser entziehe ihm die Hälfte des Gehalts an schwefliger Säure. Ein *Doppelsalz* von *schwefligs. Kupferoxydul* und *schwefligs. Natron* bereitete er durch Mischen gesättigter Lösungen von schwefligs. Kupferoxyd und schwefligs. Natron, Zusatz von absolutem Alkohol, Verdunsten der sich abscheidenden dunkelrothen Flüssigkeit im luftleeren Raume; die sich absetzenden, schön gelben, Krystalle ergaben die Zusammensetzung $Cu_2O, SO_2 + 5(NaO, SO_2) + 38HO$.

Schwefelsäure. Barreswil (1) hat gefunden, dafs bei Destillation von Schwefelsäurehydrat mit wasserfreier Phosphorsäure wasserfreie Schwefelsäure übergeht. — Evans (2) empfiehlt diese Methode der Darstellung des letztern Körpers.

Um das Stofsen bei der Rectification der Schwefelsäure zu vermeiden, empfahl Lembert (3) Quarzitstücke, Redwood (4) Stücke Bergkrystall in die Retorte zu geben; über die Rectification dieser Säure überhaupt hat Rieckher (5)

(1) Compt. rend. XXV, 30; Phil. Mag. [3] XXXI, 314; J. pr. Chem. XLII, 384. — (2) Pharm. J. Trans. VIII, 127; J. chim. méd. [3] V, 9. — (3) J. pharm. [3] XII, 166; J. pr. Chem. XLII, 341. — (4) Pharm. J. Trans. VIII, 82. — (5) Jahrb. pr. Pharm. XV, 78.

seine Erfahrungen mitgetheilt. — Hayes (1) empfiehlt, rohe Schwefelsäure durch Erhitzen mit etwas Salpeter und dann mit etwas schwefels. Ammoniak, Concentriren bis 1,78 spec. Gewicht, theilweises Krystallisirenlassen und Umkrystallisiren zu reinigen.

Mischungen von Schwefelsäure und Wasser.

Bineau (2) hat das spec. Gewicht der Mischungen von Schwefelsäurehydrat und Wasser untersucht. Er bestimmte (für 0°) das spec. Gew. einer Anzahl Mischungen in verschiedenen Verhältnissen, deren Zusammensetzung er analytisch feststellte, suchte dann durch Interpolation das spec. Gew. der Mischungen in einfachen Verhältnissen, und ermittelte weiter die Aenderung des spec. Gewichts durch Temperaturänderung. Auf diese Art entstand folgende Tabelle, deren erste Columne den Procentgehalt nach Gewicht einer wässerigen Säure an reinem Schwefelsäurehydrat, die zweite das spec. Gewicht bei 15°, die dritte die zugehörige Angabe des Baumé'schen Aräometers (für dieselbe Temperatur) enthält; letzteres unter der Voraussetzung, dafs 66° Baumé dem spec. Gewicht 1,842 entsprechen.

5	1,032	4°,5	30	1,223	28°,2	55	1,448	44°,7	80	1,734	61°,1
10	1,068	9 ,2	35	1,264	30 ,1	60	1,501	48 ,2	85	1,786	63 ,5
15	1,106	13 ,9	40	1,306	33 ,8	65	1,557	51 ,6	90	1,822	65 ,1
20	1,144	18 ,1	45	1,351	37 ,5	70	1,615	55 ,0	95	1,838	65 ,8
25	1,182	22 ,2	50	1,398	41 ,1	75	1,675	58 ,2	100	1,842	66 ,0

Bineau giebt an, dafs es ihm nicht möglich gewesen sei, durch Concentration verdünnter Schwefelsäure das reine Hydrat zu erhalten; das Präparat enthielt immer mindestens 1 pC. Wasser mehr, als die Formel verlangt. Er bespricht, dafs nach seinen Versuchen die gröfste Condensation bei der Mischung von Schwefelsäurehydrat und Wasser nicht einer Mischung in stöchiometrischen Verhältnissen entspreche (es war früher behauptet worden, die-

(1) Sill. Am. J. [2] VI, 113; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 796. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 337; J. pharm. [3] XV, 30; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 240; J. pr. Chem. XLVI, 98; Pharm. Centr. 1849, 108.

selbe finde statt für die Mischung SO_3, HO + 2 HO oder SO_3 + 3 HO).

Zersetzung schwefelsaurer Salze.

Bastick (1) theilte mit, dafs Brunnenwasser — welches Gyps aufgelöst enthielt, mit ätherischen Oelen geschüttelt und drei Monate lang verschlossen bei Seite gestellt worden war — sich mit Schwefelwasserstoff gesättigt zeigte, unter Verschwinden der Oele und Absatz von kohlens. Kalk.

Untersuchungen über das Verhalten von Eisen und Zink gegen die Schwefelsäure und ihre Verbindungen hat A. d'Heureuse (2) veröffentlicht. — Eisen — in der Art den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure bei höherer Temperatur ausgesetzt, dafs in einen mit schwefels. Wismuthoxyd gefüllten Tiegel ein mit Eisendraht angefüllter gesetzt, das Ganze verschlossen und eine halbe Stunde lang bei Rothglühhitze erhalten wurde — verwandelte sich in eine blasig geschmolzene, metallisch graue, im Bruch bronzefarbene Masse; nach d'Heureuse geben 4 SO_3 mit 13 Fe eine Mengung von 3 (FeO, Fe_2O_3) und 4 FeS; ein kleiner Theil Schwefelsäure werde aber durch die Wärme in Sauerstoff und schweflige Säure zerlegt, und aus einem solchen Gemenge nehme Eisen vorzugsweise Sauerstoff auf, so dafs die sich bildende Masse etwas reicher an Sauerstoff sei, als die eben gegebene Erklärung erwarten lasse. Zink wird, ebenso behandelt, zu einem grünlich-gelben Pulver, einem Gemenge aus Zinkoxyd und Schwefelzink; SO_3 + 4 Zn = 3 ZnO + ZnS. — Schwefels. Kali mit einem Ueberschufs von fein vertheiltem Eisen kurze Zeit mäfsig roth geglüht, wird vollständig zersetzt; KO, SO_3 und 3 Fe geben KO, Fe_2O_3 und FeS. Der entstehenden schwärzlichen porösen Masse entzieht Wasser eine Auflösung von Schwefeleisen in Kali, welche heifs braungelb und kalt dunkelgrün ist, an der Luft unter Absatz eines dunklen Niederschlags sich entfärbt, und dann Schwefelkalium und

(1) Pharm. J. Trans. VII, 105; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 735. — (2) Pogg. Ann. LXXV, 255; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 242.

unterschwefligs. Salz enthält. Bei Zusatz von Kupfer wird eine Masse erhalten, aus welcher Wasser Kali auszieht, das kein Schwefeleisen, wohl aber unterschweflige Säure enthält. — Ueberschüssiges Zink mit schwefels. Kali erhitzt, zerlegt es gleichfalls vollständig (wobei sich schon vor dem Erhitzen zum Rothglühen ein schönes Erglimmen zeigt), und giebt eine compacte, schon citrongelbe, schwefelkaliumhaltige Masse; $KO, SO_3 + 4 Zn = KS + 4 ZnO$. — Schwefels. Natron verhält sich gegen Eisen und Zink entsprechend. — Eine Lösung von schwefels. Ammoniak mit Eisen oder Zink erwärmt, löst unter Entwickelung von Ammoniak Metall auf (Eisen als Oxydul). Das schmelzende Salz wirkt energischer in derselben Weise. Bei raschem Erhitzen eines Gemenges von schwefels. Ammoniak und Eisen bis zum Glühen entweicht nach den Dämpfen des Salzes auch etwas schweflige Säure, und das Eisen ist oberflächlich mit Sauerstoff und bisweilen mit etwas Schwefel verbunden. — Schwefels. Kalk mit Eisen geglüht, giebt eine metallischaussehende schwarzgraue Masse, welche Schwefelcalcium, Eisenoxydoxydul und Eisenoxyd enthält; Zink mit schwefels. Kalk geglüht giebt, unter heftiger Deflagration, eine lockere gelbliche Masse, welche Kalk, Zinkoxyd und Schwefelzink enthält; $CaO, SO_3 + 4 Zn = CaO + 3 ZnO + ZnS$. — Schwefels. Baryt verhält sich entsprechend; er wird durch Eisen leichter als durch Kohle zerlegt, aber aus dem entstehenden Product zieht Wasser das Schwefelbaryum nur unvollständig aus. Chlorbaryum ist leicht darstellbar durch Mischen von 2 Schwerspath und 2 Eisen mit der Lösung von 1 Chlorcalcium, Abdampfen, kurzes Glühen in eisernem Tiegel, noch heifs Ausschöpfen, Ausziehen der erkalteten und gepulverten Masse mit heifsem Wasser, Zusatz von wenig Salzsäure zur Zerlegung einer Spur gelösten Schwefelcalciums, Krystallisiren. — In derselben Weise läfst sich aus Cölestin Chlorstrontium bereiten; schwefels. Strontian wird übrigens durch Eisen erst bei höherer Temperatur zersetzt, als das Kalk- oder Barytsalz,

Zersetzung schwefelsaurer Salze.

Zersetzung schwefelsaurer Salze.

und die entstehende Masse giebt an Wasser Schwefelstrontium zwar leichter, aber auch nicht vollständig, ab. — Bei dem Glühen von schwefels. Magnesia mit Eisen entwickelt sich viele schweflige Säure; es bleibt eine eisengraue Masse, welche kein Schwefelmagnesium, sondern neben Eisenoxyd und Oxydul eine Spur Schwefeleisen enthält. Zink bringt eine gleiche Zerlegung, unter heftiger Deflagration, hervor. — Eisen und Zink wirken auf neutrale schwefelsaure Thonerde in der Hitze, wenn überhaupt, nur äufserst gering ein.

Di-, Tri-, Tetra-, Pentathion-Säure etc.

Es ist bekannt, dafs in der neueren Zeit mehrere Säuren entdeckt wurden, welche auf 5 At. Sauerstoff verschiedene Mengen von Schwefel enthalten. Früher stand die von Welter und Gay-Lussac 1819 entdeckte Unterschwefelsäure S_2O_5 allein; 1841 entdeckte Langlois die bei anhaltender Einwirkung von Schwefel auf zweifach-schwefligs. Kali in der Wärme sich bildende Säure S_3O_5; 1842 Fordos und Gélis die bei Einwirkung von Jod auf unterschwefligs. Natron oder Baryt sich bildende Säure S_4O_5; 1846 Wackenroder eine bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure in Wasser sich bildende Säure, welcher er die Formel S_5O_5 beilegte. Plessy behauptete 1845, bei Einwirkung von Schwefelchlorür auf eine Lösung der schwefligen Säure in Wasser bilde sich eine Säure S_4O_5, welche von der durch Fordos und Gélis entdeckten verschieden sei; bei der Einwirkung von Schwefelchlorid auf eine eben solche Lösung bilde sich hingegen S_5O_6. Ueber diese Säuren (hinsichtlich deren Nomenclatur wir uns dem Vorschlag anschliefsen, S_2O_5 Dithionsäure, S_3O_5 Trithionsäure, S_4O_5 Tetrathionsäure und S_5O_5 Pentathionsäure zu nennen) sind nun 1847 und 1848 Untersuchungen veröffentlicht worden von Plessy (1), Jacquelain (2),

(1) Ann. ch. phys. [3] XX, 162; J. pr. Chem. XLI, 329; im Ausz. Compt. rend. XXIV, 198; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 247; Pharm. Centr. 1847, 545. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXI, 110; J. pr. Chem. XLII, 338.

Lenoir (1), Ludwig (2), Fordos und Gélis (3) und F. Kefsler (4). Di-, Tri-, Tetra-, Pentathionsäure etc.

Was zuvörderst die Bildung von Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff angeht, so hat Plessy angegeben, Schwefelchlorür (S_2Cl) bilde mit schwefliger Säure und Wasser nur die Säuren S_3O_5 und S_4O_5 (die Identität der letzteren mit der von Fordos und Gélis entdeckten erkannte er nun an); Schwefelchlorid (aus dem Chlorür mittelst überschüssigen Chlors erhalten) bilde mit überschüssiger wässeriger schwefliger Säure dieselben Säuren, mit weniger hingegen, aufser S_4O_5, noch S_5O_6 und S_5O_7. — Fordos und Gélis hingegen, auf genauere analytische Methoden gestützt, haben gefunden, dafs Schwefelchlorür und Schwefelchlorid bei der Einwirkung auf Wasser und schweflige Säure (deren Mitwirkung indefs von gar keinem wesentlichen Einflufs sei) dieselben Säuren des Schwefels bilden, und dafs sich nur eine Verschiedenheit zeigt in Beziehung auf die Menge des Schwefels, welcher im Anfang der Reaction sich abscheidet. Sie glauben, dafs das erste Resultat dieser Reaction die Entstehung von S_5O_5 sei, dafs sich aber daraus alsbald S_4O_5, sodann S_3O_5 und andere Zersetzungsproducte bilden. Niemals fanden sie eine Säure, welche mehr als 5 At. Sauerstoff enthalten hätte.

Nach Jacquelain's kurzen Angaben entsteht in einer wässerigen Lösung schwefliger Säure, zu welcher die Luft nur sehr unvollkommen Zutritt hat, allmälig (er untersuchte eine vor zwei Jahren bereitete Lösung) neben Schwefelsäure auch Dithionsäure. Dithionsäure.

Trithionsäure erhielt Kefsler in wässeriger Lösung durch Zersetzung des Kalisalzes mit Kieselflufssäure, aber Trithionsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXII, 253; im Ausz. J. pr. Chem. XLIII, 455; Pharm. Centr. 1847, 685. — (2) Arch. Pharm. [2] LI, 259; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 697. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXII, 66; J. pr. Chem. XLIII, 456; im Ausz. Compt. rend. XXV, 623; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 249. — (4) Pogg. Ann. LXXIV, 249; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 233; Pharm. Centr. 1848, 545; Laurent u. Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 139.

Trithionsäure. auch bei Eiskälte liefs sich die Flüssigkeit nicht ohne Freiwerden von Schwefelsäure und schwefliger Säure concentriren. Für das krystallisirte Kalisalz bestätigte er die Formel KO, S_3O_5. Für das zwischen Fliefspapier getrocknete Barytsalz (erhalten durch Sättigen der wässerigen Säure mit kohlens. Baryt und Mischen mit vielem wasserfreiem Alkohol, wo das Salz in glänzenden Blättchen niederfällt) fand er BaO, $S_3O_5 + 2HO$; seine wässerige Lösung zersetzt sich sehr schnell. — Baumann's Angabe, dafs trithions. Salze bei Digestion von dithionsauren mit Schwefel sich bilden, fand er nicht bestätigt.

Tetrathionsäure. Tetrathionsäure läfst sich nach Kefsler am sichersten aus dem Bleisalz darstellen. Um dieses zu erhalten, bereitet man unterschwefligs. Bleioxyd durch Mischen einer Lösung von 2 Theilen unterschwefligs. Natrons in vielem warmem Wasser mit einer warmen und gleichfalls verdünnten Lösung von 3 Theilen essigs. Bleioxyds; den mit vielem warmem Wasser ausgewaschenen Niederschlag mischt man noch feucht mit 1 Jod und rührt häufig um. Nach einigen Tagen ist Alles in Jodblei und eine Lösung von tetrathions. Bleioxyd verwandelt, welche letztere durch Schwefelsäure, nicht durch Schwefelwasserstoff, zu zersetzen ist. — Tetrathions. Strontian wird erhalten durch Mischung von Tetrathionsäure mit einer richtigen Menge in Wasser gelösten essigs. Strontians und Zusatz von Alkohol; zwischen Fliefspapier getrocknet enthält er SrO, $S_4O_5 + 6HO$. Das Bleisalz, ebenso dargestellt, enthält PbO, $S_4O_5 + 2HO$; es läfst sich nicht durch Verdunsten einer wässerigen Lösung krystallisirt erhalten. Das Natron- und das Kupfersalz ebensowenig. Das Nickel- und das Cadmiumsalz bilden zerfliefsliche Krystallmassen.

Pentathionsäure. Lenoir hat für das Barytsalz dieser Säure (welche er nach Wackenroder's Methode durch Zersetzung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser bereitete, und mit kohlens. Baryt sättigte, wo sich das Salz auf Zusatz von Alkohol in wasserhellen qua-

dratischen Prismen absetzte) BaO, $S_5O_5 + 2HO$ gefunden, nebst einem kleinen Gehalt an Alkohol; die wässerige Lösung zersetzt sich bei dem Erwärmen. Dieselbe Zusammensetzung fanden Fordos und Gélis, welche die Säure S_5O_5 mehrmals bei der Einwirkung von Schwefelchlorid auf wässerige schweflige Säure erhielten; sie bekamen das Salz frei von Alkohol durch Niederschlagen seiner wässerigen Lösung mit Aether, welchem sehr wenig Alkohol zugemischt war; sie machen darauf aufmerksam, dafs das alkoholhaltige Salz sich länger ohne Zersetzung erhalte, als das alkoholfreie. Pentathionsäure.

Ludwig giebt an, dafs Pentathionsäure auch entsteht bei Einwirkung erwärmter wässeriger schwefliger Säure auf frisch bereiteten Fünffach-Schwefelwasserstoff.

Kessler erinnert daran, dafs Persoz schon früher Pentathionsäure durch Zersetzen unterschwefligs. Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff erhalten, sie aber für unterschweflige Säure gehalten habe.

Kessler hat ferner das spec. Gewicht und die Zusammensetzung wässriger Pentathionsäure mit folgenden Resultaten untersucht:

Spec. Gew. bei + 22°:	1,233	1,320	1,474	1,506
Procentgehalt an S_5O_5:	32,1	41,7	56,0	59,7

Kessler hat auch die Reactionen der Tri-, Tetra- und Pentathionsäure einer vergleichenden Prüfung unterworfen.

Die leichte Zersetzbarkeit der wässerigen Lösung des pentathions. Baryts unter Absatz von Schwefel ist von Lenoir, Fordos und Gélis, Ludwig und Kessler bestätigt worden. Fordos und Gélis fanden, dafs die zu verschiedenen Epochen der Zersetzung durch Alkohol abscheidbaren Krystalle immer weniger Chlor erfordern, damit aller Schwefel zu Schwefelsäure werde, um so vorgeschrittener die Zersetzung ist; die Krystalle enthalten zuerst BaO, S_5O_5 mit BaO, S_4O_5, dann BaO, S_4O_5 mit BaO, S_3O_5, zuletzt nur das letztere Salz. Ludwig fand, dafs bei dem Abdampfen von pentathions. Kali und Baryt mit überschüssiger Pen-

Pentathionsäure. tathionsäure und Krystallisirenlassen Salze erhalten werden, welche auf 2 At. Basis 9 Schwefel und 10 Sauerstoff enthalten: $2KO, S_9O_{10} + HO$ und $2BaO, S_9O_{10} + 6HO$ (aus der Mutterlauge bei der Darstellung des letztern Salzes krystallisirte $BaO, S_4O_5 + 2HO$), und hielt diese für eigenthümliche, tetrapentathions., Salze. Kessler erhielt durch Zusatz von wässriger Pentathionsäure zu einer alkoholischen Lösung von essigs. Kali einen Niederschlag, welcher in Wasser aufgelöst (wobei Schwefel zurückblieb) und mit Alkohol behandelt Krystalle von KO, S_4O_5 gab. Durch Mischung wässeriger Lösungen von Pentathionsäure und essigs. Baryt und Zusatz von Alkohol, nochmaliges Lösen des Niederschlags in Wasser und Präcipitiren mit Alkohol erhielt er ein Salz, welches zwischen Fliefspapier getrocknet die Zusammensetzung $2BaO, S_9O_{10} + 7HO$ ergab. Doch glaubt er nicht an die Existenz von tetrapentathions. Salzen als eigenthümlichen, sondern hält diese Verbindungen für Gemenge von tetra- und pentathions. Salzen, welche vielleicht in allen möglichen Verhältnissen zusammen krystallisiren können.

Selen. Schaffgotsch (1) hat das spec. Gew. des Selens untersucht. Das nach dem Schmelzen rasch erkaltete zeigte (für 20°) 4,276 bis 4,286, im Mittel 4,282; das nach dem Schmelzen langsam erkaltete 4,796 bis 4,805, im Mittel 4,801; das aus wässeriger seleniger Säure durch schweflige Säure im fein vertheilten Zustande roth niedergeschlagene 4,259, dieser Niederschlag durch Erwärmen schwärzlich geworden 4,264.

Sacc (2) hat Versuche angestellt, um das Atomgewicht des Seleniums zu bestimmen. Durch Verwandlung einer gewogenen Menge Selen in selenige Säure (mittelst Salpetersäure) und Bestimmung der Gewichtszunahme fand

(1) Berl. Acad. Ber. Nov. 1847; J. pr. Chem. XLIII, 308; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 247; Instit. 1848, 168; Pharm. Centr. 1848, 303. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXI, 119; J. pr. Chem. XLII, 329; J. pharm. [3] XII, 442; Pharm. Centr. 1847, 887.

er dafür 40,0; 40,5; 39,2, unter welchen Zahlen er die letzte als die richtigste betrachtet, weil bei den zwei ersten Bestimmungen die erhaltene selenige Säure nach Salpetersäure roch. Durch Bestimmung, wieviel Selen durch Reduction einer gewogenen Menge seleniger Säure erhalten wird, fand er 39,2; 39,0; 39,5. Er nimmt im Mittel 39,2. Zur Controlle bestimmte er, wie viel schwefels. Baryt und Selen durch Behandlung einer gewogenen Menge selenigs. Baryts mit zweifach-schwefligs. Ammoniak in der Wärme sich bildet, und verglich er diese Resultate mit der Rechnung nach dem von ihm angenommenen Atomgewicht; er fühlte sich durch die Vergleichung befriedigt, welche indefs Differenzen, die bis zu $\frac{1}{180}$ beinahe des Gewichts sich belaufen, ergab. — Nach seinen Bestimmungen, wieviel schwefels. Baryt bei der Zersetzung von selenigs. Baryt gebildet wird, folgt das Atomgewicht des Selens übereinstimmend aus 4 Versuchen zu 39,3; aus der eben so angestellten Analyse des selenigs. Silberoxyds zu 39,6 und 39,4 (die Zahlen seien etwas zu hoch, weil dem schwefels. Silberoxyd etwas metallisches Silber beigemengt gewesen sei). Die Zersetzung des selenigs. Bleioxyds konnte mit Schwefelsäure nicht vollständig ausgeführt werden. Er entschied sich für das Atomgewicht 39,3; nach Berzelius' Bestimmung ist es 39,5. Selen.

Eine Auflösung von seleniger Säure mit kohlens. Natron gesättigt und bis zur Syrupconsistenz abgedampft gab im luftleeren Raum Krystalle, welche bei 90° getrocknet analysirt wurden. Sie enthielten 3 Aequiv. seleniger Säure auf 2 Natron. Selenigsaures Natron.

Sacc (1) hat sich auch mit der Analyse des flüssigen Chlorselens beschäftigt; er erkennt für dasselbe die von Berzelius ihm beigelegte Formel Se_2Cl an, obgleich seine eignen Analysen damit nicht übereinstimmen. Chlorselen.

Von der Mark (2) hat in der *Jungermannia albicans L.* Jod aufgefunden; Duflos (3) Jod und Brom in den schle- Jod.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 124; J. pr. Chem. XLV, 94. — (2) Arch. Pharm. [2] LI, 154. — (3) Arch. Pharm. [2] XLIX, 29.

Jod. sischen Steinkohlen. — Um das Jod aus den verdünntesten Lösungen zu gewinnen, empfiehlt Persoz (1), in die Flüssigkeit schweflige Säure zu leiten bis sie darnach riecht, schwefels. Kupferoxyd und zweifach-schwefligs. Natron zuzusetzen, und den sich bildenden Niederschlag von Kupferjodür auf bekannte Weise zu zersetzen.

Einen Gehalt an Jodcyan in käuflichem Jod beobachteten Scanlan (2) und F. Meyer (3).

Jodkalium. Trez (4) gab an, in käuflichem Jodkalium selens. Kali gefunden zu haben; die Verunreinigung des Jodkaliums mit jods. Kali haben Lepage (5) und Leroy (6), die mit Bromkalium hat Moullard (7) besprochen.

Diesel (8) hat einige Versuche angestellt über das Verhalten des Jodkaliums gegen Schwefelsäure; er fand, dafs Jodkalium, welches ganz frei von Schwefelkalium ist, bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure nicht nur schweflige Säure sondern auch Schwefelwasserstoff giebt, aber nicht bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure; Schwefelwasserstoff entwickelt sich auch bei Einwirkung schwefelsäurehaltiger Salzsäure auf Jodkalium. Wackenroder (9) bestätigt diese Angaben über die Einwirkung der Schwefelsäure; schweflige Säure zersetzt nach ihm das Jodkalium scheinbar nicht; die kleinste Beimengung von Schwefelkalium zu Jodkalium kann nach ihm durch Zinnchlorür an der Entwickelung von Schwefelwasserstoff erkannt werden.

Brom. Poselger (10) beobachtete, dafs bei der Destillation von käuflichem Brom der Siedpunkt zuletzt bis 120° stieg; aus dem zuletzt übergehenden schied wenig kaustisches Kali Bromkohlenstoff CBr (gefunden 6,7 bis 7,1 Kohlenstoff auf 91,8 Brom; berechnet 7 auf 93) als eine farblose, aromatisch

(1) J. pharm. [3] XII, 105; J. pr. Chem. XLII, 346. — (2) Chem. Soc. Mem. III, 321. — (3) Arch. Pharm. [2] LI, 29; Pharm. Centr. 1847, 687. — (4) J. chim. méd. [3] IV, 201; Phil. Mag. [3] XXXII, 397. — (5) J. chim. méd. [3] IV, 587. — (6) J. chim. méd. [3] IV, 589. — (7) J. chim. méd. [3] III, 591. — (8) Arch. Pharm. [2] XLIX, 272. — (9) Arch. Pharm. [2] XLIX, 275. — (10) Pogg. Ann. LXXI, 297; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 542.

riechende, süfse, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 2,436 spec. Gew. und 120° Siedepunkt, bei — 25° noch nicht erstarrend. Derselbe ist nicht brennbar, wenig löslich in Wasser, in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether und Brom. Starke Salpeter- und Schwefelsäure zersetzen ihn nicht.

Chlorige Säure (ClO_3) erhielt de Vry (1) leicht und gefahrlos, mit Kohlensäure vermischt, durch Kochen der Flüssigkeit, welche nach dem Vermischen der Lösungen von gleichen Aequivalenten Weinsäure und chlors. Kalis und nach dem Auskrystallisiren eines Doppelsalzes aus chlors. und weins. Kali als Mutterlauge zurückblieb, und freie Chlorsäure und Weinsäure enthielt. Chlor. Chlorige Säure.

Zur Darstellung chlors. Baryts empfiehlt L. Thompson (2), gleichviel Atome chlors. Kalis und sauren weins. Ammoniaks (122,6 des erstern auf 167 des letztern), in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, zu vermischen, nach Auskrystallisiren des sauren weins. Kalis die Flüssigkeit mit gleichviel Alkohol zu vermischen, die abfiltrirte Lösung des chlors. Ammoniaks durch Kochen mit frisch gefälltem kohlens. Baryt zu zerlegen, und die filtrirte Flüssigkeit krystallisiren zu lassen. Chlorsaurer Strontian und Kalk können ebenso dargestellt werden. Chlorsäure.

Mène (3) schlägt als eine Verbesserung vor, Chlorkalk durch wiederholtes Behandeln von gelöschtem Kalk mit Chlorwasser darzustellen. — Bastick (4) hat die Einwirkung des Chlorkalks auf Zucker, Stärke, Baumwolle u. dergl. beschrieben. Enthält derselbe freien Kalk, so bildet sich ameisens. Kalk; ist er frei davon, Kohlensäure. Die Einwirkung auf Zuckerlösung ist besonders heftig. Chlorkalk, welcher freien Kalk enthält, bildet mit Leimlösung ameisens. Kalk und Ammoniak. Chlorkalk.

Nach Louyet (5) enthält die bisher als wasserfrei be- Fluor. Flufssäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 248. — (2) Phil. Mag. [3] XXXI, 510; J. pr. Chem. XLIII, 73; J. pharm. [3] XIV, 67. — (3) Compt. rend. XXV, 747. — (4) Pharm. J. Trans. VII, 467; J. pharm. [3] XIV, 20; Pharm. Centr. 1848, 325. — (5) Compt. rend. XXIV, 434; Pharm. Centr. 1847, 321.

Flufssäure. trachtete flüssige Flufssäure noch Wasser. Sie werde durch weniger Basis neutralisirt, als nach der ersteren Voraussetzung dazu nöthig sei. Bei der Destillation von Flufsspath und vorher zum Sieden erhitzter Schwefelsäure, wo das Destillationsproduct über wasserfreie Phosphorsäure streichen mufste, condensirte sich in der mit Kältemischung umgebenen Vorlage keine Flüssigkeit, wohl aber zerflofs die Phosphorsäure. Louyet schliefst, dafs wasserfreier Fluorwasserstoff bei — 12° und unter dem gewöhnlichen Druck gasförmig sei.

Stickstoff. Stickoxydul. Stickoxydulgas wird nach Gay-Lussac (1) rein entwickelt durch Einwirkung von Zinnchlorür auf Königswasser; am gleichförmigsten, wenn man zu einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure, welche in einem Wasserbad erhitzt wird, durch eine bis in die Flüssigkeit tauchende etwas weite Röhre nach und nach Salpeterkrystalle oder Cylinder von Salpeter einträgt.

Dumas (2) hat einige Eigenschaften des flüssigen Stickoxyduls beschrieben, welches er mittelst Natterer's Apparat darstellte. Ist es in offenen Gefäfsen befindlich, wobei es langsam verdampft, so bringen hineingeworfene Metallstücke ein Zischen, wie das des glühenden Eisens in Wasser, hervor; Quecksilber gefriert aufserdem sogleich darin. Kalium, Schwefel, Phosphor, Jod, Kohle schwimmen darauf ohne Veränderung, angezündete Kohle unter lebhafter Verbrennung. Gewöhnliche Schwefelsäure und Salpetersäure erstarren sogleich, Wasser gleichfalls, unter Bewirkung starker Verdampfung, welche eine Explosion hervorbringen kann. Alkohol und Aether mischen sich mit dem Stickoxydul ohne zu gefrieren.

Stickoxyd. Stickoxydgas wird nach Pelouze's und Gay-Lussac's (3) Erfahrungen zweckmäfsig dargestellt, wie oben für

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 229. — (2) Compt. rend. XXVII, 463; Instit. 1848, 350; J. pharm. [3] XIV, 411; Pharm. Centr. 1849, 12; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 224; J. pr. Chem. XLVI, 110. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 216.

das Stickoxydulgas angegeben wurde, nur dafs das Zinnchlorür durch Eisenchlorür ersetzt wird.

Nach Schönbein (1) bildet sich salpetrigs. Bleioxyd und Manganoxydul durch Einwirkung von Stickoxyd auf in Wasser fein zertheiltes Blei- und Manganhyperoxyd. Stickoxyd giebt mit Silberoxyd unter denselben Umständen salpetrigs. Silberoxyd und Silber; mit Goldoxyd Salpetersäure und Gold; mit Wasserstoffhyperoxyd Salpetersäure; mit Jod oder Brom Jodwasserstoff oder Bromwasserstoff und Salpetersäure, aber nur in begrenzter Menge, weil bei grofser Concentration beide Producte sich zersetzen. — Nach demselben (2) verwandeln oxydirtes Wasser, Ozon, Brom und Chlor, und wahrscheinlich auch Blei- und Manganhyperoxyd, die wässerigen Lösungen salpetrigs. Salze in die salpetersaurer. Stickoxyd und salpetrige Säure.

N. W. Fischer (3) hat Beobachtungen über Darstellung und qualitatives Verhalten einiger salpetrigs. Salze veröffentlicht. *Salpetrigs. Kali* (durch Glühen des salpeters., Lösen in Wasser, Auskrystallisirenlassen des Salpeters, Neutralisiren mit verdünnter Essigsäure, Zusatz von Weingeist, im luftleeren Raum Krystallisirenlassen der wässerigen sich hier bildenden Schicht) bildet undeutliche zerfliefsliche Krystalle. *Salpetrigs. Natron* in ähnlicher Weise dargestellt zerfliefst langsamer. Das *Barytsalz* (durch Glühen des salpeters. Baryts, Fällen des freien Baryts mit Kohlensäure, des salpeters. Baryts aus der concentrirten wässerigen Lösung mit Weingeist, und Krystallisiren dargestellt) soll zwei Formen zeigen: regulär hexagonale nadelförmige Prismen und dicke rhombische Säulen von 71⅔°; es ist luftbeständig, in Wasser und Weingeist leicht löslich. Das *Strontiansalz* (wie das Barytsalz dargestallt) zerfliefst langsam an feuchter Luft. Das *Kalksalz* (am besten durch Zersetzung des Silbersalzes mit Kalkwasser darzustellen) krystallisirt Salpetrigsaure Salze.

(1) J. pr. Chem. XLI, 225; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 775. — (2) J. pr. Chem. XLI, 227; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 775. — (3) Pogg. Ann. LXXIV, 115; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 224; J. pr. Chem. XLVI, 318; Pharm. Centr. 1848, 401.

Salpetrigsaure Salze. prismatisch, zerfliefst an der Luft und ist in wasserfreiem Weingeist unlöslich. Das *Ammoniaksalz* (aus dem Silbersalz mittelst Salmiak dargestellt) bildet nadelförmige Krystalle, ist luftbeständig, und schon bei gelinder Wärme zersetzbar (vergl. weiter unten). Das *Magnesiasalz* (durch Kochen der Lösung des Silbersalzes mit Magnesia) bildet eine blättrige zerfliefsliche Salzmasse, die in absolutem Weingeist unlöslich ist, und sich bei dem Erwärmen leicht zersetzt. *Salpetrigs. Silberoxyd* (durch Zersetzung des salpeters. Salzes mittelst eines der vorigen) bildet ein weifses haarförmiges Pulver oder gelbe faserförmige Krystalle, Prismen von 59°, bei gewöhnlicher Temperatur in 300 Theilen Wasser, bei dem Siedepunkt leicht darin löslich (vergl. weiter unten). *Doppelsalze mit Kali* brachte er durch Vermischung einer salpeters. Metalloxydauflösung mit salpetrigs. Kali (letzteres im Ueberschufs) hervor. Salpetrigs. Silberoxyd-Kali krystallisirt in Tafeln und Prismen; ist gelblich, luftbeständig, bei gelinder Wärme zersetzbar. Salpetrigs. Palladiumoxydul-Kali bildet gelbe (in einem Versuche rothe) Krystalle, salpetrigs. Bleioxyd-Kali orangegelbe sechsseitige monoklinometrische Krystalle, salpetrigs. Nickeloxydul-Kali bräunlichrothe Octaëder und salpeters. Kobaltoxydul-Kali ein gelbes Pulver.

Salpetrigs. Ammoniak. Millon (1) hat beobachtet, dafs sich eine wässerige Lösung des salpetrigs. Ammoniaks durch Erhitzung in Stickgas und Wasser zerlegt, besonders schnell, wenn ihr ein Tropfen Salpeter- Salz- oder Schwefelsäure zugesetzt ist; Zusatz von etwas Ammoniak hindert hingegen die Zerlegung. Salpetrigs. Ammoniak stellt er dar, indem er die bei der Destillation von salpeters. Bleioxyd sich entwickelnden Dämpfe in Ammoniakflüssigkeit leitet, welche durch eine Kältemischung kalt gehalten wird; bei dem Verdunsten in einer Ammoniak enthaltenden Atmosphäre über Aetzkalk krystallisirt jenes Salz zuerst.

(1) Ann. ch. phys. [3] XIX, 255; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 232; J. pr. Chem. XL, 369.

Niklès (1) hat das neutrale salpetrigs. Bleioxyd untersucht, welches mit dem salpeters. Bleioxyd gleiche Form (Reguläroktaëder) hat, und mit diesem zusammen krystallisiren kann. Er fand in ersterem 5,82 bis 5,87 pC. Wasser; PbO, NO_3 + HO erfordert 5,47. Er vergleicht die Formeln der beiden Salze : $\left.N^{O_4}_{H}\right\}PbO$ und $\left.N^{O_4}_{O}\right\}PbO$. Salpetrigs. Bleioxyd.

Nach Persoz (2) entwickelt das salpeters. Silberoxyd noch unter der Rothglühhitze Sauerstoff, und verwandelt es sich theilweise in salpetrigs. Silberoxyd. Das letztere zersetze sich bei der höheren Temperatur leicht, wenn nicht salpeters. Salz noch zugegen wäre, als welches man auch salpeters. Kali oder Natron nehmen könne. Er empfiehlt zur Darstellung des salpetrigs. Silberoxyds gleiche Theile salpeters. Silberoxyd und salpeters. Kali zu erhitzen, und aus der heifsen wässerigen Lösung das salpetrigs. Silberoxyd krystallisiren zu lassen. Dieses, AgO, NO_3, bildet dünne Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind. Salpetrigs. Silberoxyd.

Für die Entstehung von Salpetersäure aus Ammoniak durch Einwirkung von Sauerstoff *in statu nascenti* hat Kuhlmann (3) mehrere neue Beweise gegeben. Salpetersäure entweicht bei der Einwirkung von schwefels. Ammoniak und Schwefelsäure auf zweifach chroms. Kali, Manganhyperoxyd, braunes Bleihyperoxyd oder Mennige, oder Baryumhyperoxyd. Bei der Erhitzung von schwefels. Ammoniak mit salpeter- oder chlors. Kali wird das Ammoniak gänzlich in salpetrigs. Gas verwandelt. Salpetersäure.

Hinsichtlich der Darstellung chlorfreier Salpetersäure — ob dieselbe besser mittelst Silber oder durch fractionirte Destillation zu bewerkstelligen sei — haben Mohr (4), Wackenroder (5) und Wittstein (6) ihre Erfahrungen und Ansichten ausgetauscht.

(1) Compt. rend. XXVII, 244; J. pr. Chem. XLV, 374. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 48; Ann. Ch. Pharm. LXV, 177; J. pr. Chem. XLV, 98; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 527. — (3) Ann. ch. phys. [3] XX, 223; J. pr. Chem. XLI, 289; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 233; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 721. — (4) Arch. Pharm. [2] XLIX, 25; L, 19. — (5) Arch. Pharm. [2] L, 23. — (6) Repert. Pharm. [3] I, 44; Pharm. Centr. 1848, 784.

Salpetersäure.

A. Smith (1) hat Versuche über die Hydrate der Salpetersäure angestellt. Starke rauchende Salpetersäure, mittelst Hindurchleiten trockner Luft in der Wärme entfärbt, gab eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,503, welche 81,56 pC. NO_5 enthielt. Sie fing bei 88° an zu kochen, der Siedepunkt stieg während der Destillation bis 121°. Was bei dieser Temperatur in der Retorte zurück blieb, enthielt 63,11 pC. NO_5. Was bei 88° bis 93° überdestillirt war, enthielt 84,96 pC. NO_5, war aber stark roth gefärbt; auf die angegebene Weise entfärbt hatte es das spec. Gew. 1,516 bei 15°,5, kochte bei 84°,4 und destillirte fast vollständig über zwischen 84°,4 und 86°,7, und enthielt 84,54 pC. NO_5. Was bei der Destillation dieser Säure zuerst überging, hatte, nach der Entfärbung, dieselben Eigenschaften (spec. Gew. 1,517 bei 15°,5, Siedepunkt 84°,4), und enthielt 84,74 pC. NO_5 ($NO_5 + HO$ erfordert 85,7). Mit Wasser verdünnt bis die Zusammensetzung $NO_5 + 2HO$ erreicht war, hatte die Säure bei 15°,5 das spec. Gew. 1,486, keinen constanten Siedepunkt. Die durch weiteres Verdünnen dargestellte Säure $NO_5 + 4HO$ hatte das spec. Gew. 1,424 bei 15°,5, und destillirte unverändert über bei 121°; der Siedepunkt stieg gegen das Ende der Destillation bis 127°. Schwache Säure, erhitzt bis der Siedepunkt constant 121° geworden war, zeigte 1,412 spec. Gew.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salpetersäure.

Leconte (2) hat die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf reine wässerige Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. (36°) beschrieben. Seine Versuche fügen dem bereits Bekannten wenig Neues hinzu. Den abgeschiedenen Schwefel fand er weich, wie den nach dem Schmelzen rasch erkalteten, das sich entwickelnde Gas fand er als aus Stickoxyd und Untersalpetersäure bestehend, an der Stelle welches letztern sich nach längerer Zeit unzersetzter Schwe-

(1) Chem. Soc. Mem. III, 399; Phil. Mag. [3] XXXI, 454; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 203. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXI, 180; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 233; J. pr. Chem. XLII, 379; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 830.

felwasserstoff finde; er bestätigte die Bildung von schwefels. Ammoniak. Die Untersalpetersäure giebt mit Schwefelwasserstoff Schwefel, Wasser und Stickoxyd. Stickoxyd und Schwefelwasserstoff wirken im trocknen Zustand nicht auf einander ein.

S. g. Salpeterschwefelsäure.

Schönbein (1) hat das Verhalten der Salpeter-Schwefelsäure (einer Mischung von Schwefelsäure- und Salpetersäurehydrat) gegen Schwefel, Selen, Phosphor und Jod untersucht. Mit Schwefel oder Selen bildet sie schon in der Kälte schweflige oder selenige Säure, mit Phosphor Phosphor- und etwas phosphorige Säure; Wasser zu der Säure gesetzt, nachdem sie auf Schwefel, Selen oder Phosphor eingewirkt hat, entwickelt reichlich Stickoxydgas; ebenso, wenn sie auf Jod eingewirkt hat. Salpeter-Schwefelsäure löst dieses anfangs ohne sich zu färben; später scheidet sich ein schwefelgelbes Pulver aus, welches Schönbein als wahrscheinlich aus Jodsäure mit einer Oxydationsstufe des Jods und Schwefelsäure bestehend betrachtet.

Cahours (2) hat die Einwirkung einer Mischung von rauchender Schwefel- und Salpetersäure auf mehrere organische Substanzen untersucht, bei welchen wir die Resultate mittheilen werden (vergl. Anissäure, Benzoësäure, Cuminsäure, Mesitylen, salicyls. Methyloxyd).

Salpetersalzsäure (Königswasser).

Gay-Lussac (3) hat eine Untersuchung des Königswassers veröffentlicht. Die meisten Chemiker waren der Ansicht, daſs Salpetersäure und Salzsäure Chlor und salpetrige oder Untersalpetersäure, aber beide getrennt, bilden. E. Davy hatte indeſs bereits 1831 angegeben, Chlornatrium

(1) Pogg. Ann. LXX, 87; Chem. Gaz. 1847, 229; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 486. — (2) Vollständig Ann. ch. phys. [3] XXV, 5; J. pr. Chem. XLVI, 321; theilweise und im Ausz. Compt. rend. XXIV, 553; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 396; LXIX, 230; J. pr. Chem. XLIII, 298; Pharm. Centr. 1849, 161. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 203; Ann. Ch. Pharm. LXVI, 213; J. pr. Chem. XLIV, 335; im Ausz. Compt. rend. XXVI, 619; Instit. 1848, 181; J. pharm. [3] XIV, 92; Pharm. Centr. 1848, 513. Gerhardt's kritische Bemerkungen in seinen und Laurent's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 37.

Salpetersalzsäure (Königswasser).

entwickle neben Chlor ein eigenthümliches Gas, aus gleichen Volumen Chlor und Stickoxyd bestehend; und Baudrimont 1843, aus dem gasförmigen Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Salzsäure lasse sich eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit condensiren, mit dem spec. Gew. 1,368, dem Siedepunkt — 7°, der Dampfdichte 2,49 und der Zusammensetzung NO_3Cl_2, welche er Chlorsalpetersäure nannte. — Gay-Lussac fand, dafs Königswasser in einem Wasserbad erwärmt ein gasförmiges Product giebt, welches getrocknet durch starke Erkaltung in Chlorgas und eine bei — 7° kochende, dunkelcitrongelbe Flüssigkeit zerlegt werden kann. Diese Flüssigkeit enthält die Elemente des Stickoxyds und Chlor, der Gehalt an letzterem verwandelt sich durch Einwirkung von Wasser gänzlich in Salzsäure. Gay-Lussac fand darin 69,4 und 69,5 pC. Chlor; für NO_2Cl_2 berechnet sich 70,2. Die Verbindung besteht im gasförmigen Zustand aus gleichen Volumen Stickoxyd und Chlor, sie läfst sich als Untersalpetersäure betrachten, worin 2 O durch 2 Cl ersetzt sind, und in Beziehung hierauf nennt sie Gay-Lussac *acide hypochloronitrique*, Chloruntersalpetersäure.

Unter verschiedenen Umständen bereitet giebt aber das Königswasser keineswegs immer eine condensirbare Flüssigkeit von derselben, eben angeführten, Zusammensetzung. Häufig bildet sich, und in veränderlicher Menge, noch eine andere Verbindung, welche durch Mischen von Stickoxyd und Chlor dargestellt werden kann. Beide Gase mischen sich unter Raumverminderung, die Mischung ist orangegelb, und bei — 15 bis — 20° condensirt sich daraus eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche indefs nach Gay-Lussac mehr Chlor enthält, als die reine Verbindung. Die Zusammensetzung der letzteren ermittelte Gay-Lussac durch Bestimmung der Raumverminderung, welche Chlor und Stickoxyd, in verschiedenen Verhältnissen gemischt, erleiden; er gelangte zu dem Resultat, dafs sich 1 Volum Chlor mit 2 Vol. Stickoxyd verbindet, oder dafs die Ver-

bindung NO_2Cl ist. Mit Beziehung auf die Zusammensetzung der salpetrigen Säure nennt er sie *acide chloronitreux*, chlorsalpetrige Säure. Salpetersalzsäure (Königswasser).

Die Flüssigkeit, welche aus den Dämpfen von Königswasser condensirt werden kann, ist nun ein Gemisch in wechselnden Verhältnissen von NO_2Cl_2 und dem etwas flüchtigern Körper NO_2Cl; der Unterschied in der Flüchtigkeit ist zu gering, als dafs durch ihn eine scharfe Trennung beider erreicht werden könnte. Jene Flüssigkeit giebt mit Wasser Salzsäure und die Producte der Untersalpetersäure mit Wasser; waltet NO_2Cl vor, so entwickelt sich bei der Einwirkung von Wasser Stickoxydgas. Die Dämpfe jener Flüssigkeit werden von concentrirter Schwefelsäure, unter grünlich-gelber Färbung, absorbirt; es entwickelt sich Chlor und Salzsäure.

Beide eben besprochene Verbindungen nebst Chlor und Wasser sind die Producte, welche aus der Einwirkung der Bestandtheile des Königswassers, namentlich in der Wärme, hervorgehen. Gay-Lussac widerlegt die von E. Davy und Baudrimont geäufserte Ansicht, das Königswasser wirke durch den Gehalt an einer Verbindung von Chlor, Stickstoff und Sauerstoff; er bestätigt die frühere Ansicht, dafs dies durch den Gehalt an freiem Chlor geschieht. Auch bei der Einwirkung von Königswasser auf Gold liefs sich aus den sich entwickelnden Dämpfen eine Flüssigkeit condensiren, welche sehr nahe die Zusammensetzung NO_2Cl_2 zeigte; hingegen fehlte in diesen Dämpfen das Chlor.

Silber, Quecksilber, Kupfer geben mit Königswasser Stickoxydgas, ebenso arsenige Säure, Phosphor, Eisenchlorür. Zinn und die Metalle, welche das Wasser zersetzen, lösen sich in Königswasser, namentlich wenn es viele Salzsäure enthält, ohne Gasentwicklung, wegen der Bildung von Ammoniak. Zinnchlorür giebt mit Königswasser Stickoxydul.

Endlich zeigt Gay-Lussac, dafs auch eine aus Salzsäure mit Untersalpetersäure bereitete Mischung das Gold

auflöst; H. Davy (1) hatte angegeben, dafs eine Mischung von concentrirter und mit Stickoxyd gesättigter Salpetersäure mit Salzsäure Gold nicht angreife.

Atmosphärische Luft.

Regnault (2) bestimmte das Gewicht eines Liters trockener atmosphärischer Luft bei 0° und unter 760mm Druck für Paris zu 1,grm293187; Biot und Arago hatten früher dafür 1,grm299541 gefunden. Nach dieser Bestimmung von Regnault und den Versuchen desselben über die Dichtigkeit anderer Gase wiegt unter den angeführten Normalumständen 1 Liter

	grm		grm
Stickgas	1,256167	Wasserstoffgas	0,089578
Sauerstoffgas	1,429802	Kohlensäuregas	1,977414

Doyère (3) kündigte an, dafs er vom 1. September bis zum 20. December 1847 den Sauerstoffgehalt der Luft zu Paris zwischen 20,5 und 21,5 Volumprocenten schwankend gefunden habe. Regnault fand vom 24. bis zum 31. December 1847 (4) bei vielen Analysen ihn zwischen 20,90 und 21,00, während des Januars 1848 (5) zwischen 20,89 und 20,99, und innerhalb derselben Grenzen variirten die Resultate für Luft von verschiedenen Zeiten desselben Tages. Doyère (6) beharrte dabei, dafs Schwankungen zwischen 20,5 und 21,2 vorkommen; das Unzureichende der dafür angeführten Beweise hat Regnault (7) nochmals dargethan.

R. F. Marchand (8) fand den Sauerstoffgehalt der Luft in 10 Versuchen zu 20,90 bis 21,03, im Mittel zu 20,97 Volumprocent; den Kohlensäuregehalt im Mittel aus 150 Versuchen zu 3,1 Vol. in 10000 Vol. Luft.

Ueber Ammoniakgehalt der Atmosphäre vgl. Seite 392.

R. A. Smith (9) will in dem Wasser, durch welches ausgeathmete Luft anhaltend hindurchstrich, Schwefelsäure, Chlor

(1) Ann. ch. phys. [2] I, 327. — (2) Relation etc. (s. S. 70), 151; Pogg. Ann. LXXIV, 202. — (3) Compt. rend. XXV, 928. — (4) Compt. rend. XXVI, 11. 156; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 221. — (5) Compt. rend. XXVI, 155; J. pr. Chem. XLIV, 49; Pharm. Centr. 1848, 255. — (6) Compt. rend. XXVI, 193. — (7) Compt. rend. XXVI, 233. — (8) J. pr. Chem. XLIV, 24. — (9) Instit. 1848, 379; Phil. Mag. [3] XXX, 478.

und eine organische, unreinem Albumin ähnliche, Substanz gefunden haben; auf dem Gehalt an einer solchen organischen Substanz beruhe vorzüglich die Verdorbenheit der Luft an Orten, wo viele Menschen zusammen sind. Er bespricht aufserdem die Beimischungen, welche der Luft durch faulende Substanzen, Verbrennungsprocesse u. s. w. erwachsen können. Atmosphärische Luft.

Ammoniak.

Kuhlmann (1) hat auf verschiedene Fälle aufmerksam gemacht, wo Salpetersäure in Ammoniak umgewandelt wird. Es geschieht dies bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Zink auf Salpeter, wo statt Schwefelsäure auch Salzsäure und statt Zink auch Eisen wirksam ist; von verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure) und Schwefeleisen (oder Schwefelantimon) auf ein salpeters. Salz, wobei sich Schwefel absetzt; von Salzsäure und Zink auf ein salpeters. Metalloxyd, dessen Metall durch Zink fällbar ist (z. B. Kupfer); von einer Auflösung von Schwefelarsenik in Aetzkali auf Salpeter in gelinder Wärme, langsam; von Schwefelsäure auf eine Lösung von Salpeter in Schwefelkaliumlösung, wenn erstere Säure allmälig bis im Ueberschusse zugesetzt wird, gleichfalls langsam; von einer schwachen Salpeterlösung auf Eisenoxydulhydrat oder Zinnoxydulhydrat bei gelinder Wärme, ebenso; von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Chlorantimon, in welcher sich Salpeter befindet.

Reichenbach (2) hat zur Beantwortung der Frage, ob der Stickstoff der Atmosphäre zur Bildung von Ammoniak beitrage, daran erinnert, dafs Holzkohle für sich und kohlens. Kali für sich längere Zeit geglüht kein Ammoniak entwickeln, wohl aber anhaltend, wenn beide gemengt bei Luftzutritt geglüht werden; die Ammoniakbildung beruhe hier auf vorgängiger Bildung von Cyankalium und cyans.

(1) Ann. ch. phys. [3] XX, 223; J. pr. Chem. XLI, 289; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 233; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 721. — (2) Aus den Berichten über die Mittheilungen von Freunden der Naturwissenschaften in Wien, I, 158, im J. pr. Chem. XLI, 56.

Kali und Zersetzung des letztern unter Einflufs von Wasserdampf.

Kemp (1) hat Versuche über den Ammoniakgehalt der Atmosphäre angestellt; er liefs die Luft durch Quecksilberchlorid streichen, um das Ammoniak zu absorbiren, und fand 1,8 Milligramm desselben in 24840 Kubikzoll (englisch) Luft.

Kohlensaures Ammoniak.

Zweifach-kohlens. Ammoniak ist in bedeutenden Quantitäten in einem Guanolager an der Westküste Patagoniens gefunden und in den Handel gebracht worden. Ulex (2) hat es untersucht; es sind krystallinische Stücke, welche nach zwei, unter 112° zu einander geneigten, Richtungen leicht spaltbar sind, vom spec. Gew. 1,45 und der Zusammensetzung $NH_4O, 2 CO_2 + HO$.

Schwefels. Ammoniak.

Kühn (3) hat bestätigt, dafs die Formel des krystallisirten schwefels. Ammoniaks NH_4O, SO_3 sei; sie verlangt 60,6 pC. Schwefelsäure, gefunden wurde 59,7.

Chlorammonium; Doppelsalze mit demselben gebildet.

Hautz (4) hat mehrere Doppelsalze von Chlorammonium mit Chlormetallen aus der Magnesiumreihe untersucht. Das Magnesiadoppelsalz wird von constanter Zusammensetzung nur erhalten bei überschüssigem Zusatz von Ammoniak zu verdünnter Lösung von Magnesia in Salzsäure; es krystallisirt aus der Flüssigkeit in grofsen durchsichtigen farblosen Prismen des 1- und 1axigen Systems. In derselben Form, aber mit grüner Farbe, krystallisirt das Nickeldoppelsalz, dargestellt durch Sättigen von 2 Gewichtsth. Salzsäure mit Nickeloxydul, und 1 Salzsäure mit Ammoniak, Vermischen und langsam Verdunstenlassen. Das ebenso dargestellte Kobaltdoppelsalz bildet rubinrothe Krystalle des 2- und 1gliedrigen Systems. Diese drei Doppelsalze haben entsprechende Zusammensetzung: $NH_4Cl, 2 Me Cl + 12 HO$, wo $Me = Mg$, Ni oder Co; das

(1) Chem. Gaz. 1848, 99; Pharm. Centr. 1848, 315. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 44; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 845. — (3) Arch. Pharm. [2] L, 284; Pharm. Centr. 1847, 595. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 280; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 792.

Magnesiumsalz verliert bei 100° 4 HO, bei 135° den Rest des Wassers.

Ebenso wie die letzteren Doppelsalze wurden die mit Mangan-, Zink- und Kupferchlorid dargestellt. Diese krystallisiren in denselben Formen des 2- und 1gliedrigen Systems; das Mangansalz ist blafsroth und in 1¼ Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich; das Zinksalz farblos und fast zerfliefslich; das Kupfersalz blaugrün und in 2 Wasser löslich. Alle drei sind zusammengesetzt NH_4Cl, 2 Me Cl + 4 HO, wo Me = Mn, Zn oder Cu; das Mangansalz verliert bei 100° 3 HO, alle bei 135° sämmtliches Wasser.

Das schon früher erhaltene Zinkdoppelsalz NH_4Cl, Zn Cl + HO ist auch von Hautz dargestellt und analysirt worden.

Townsend Harris (1) hat das bei gewöhnlicher Temperatur und das bei dem Abdampfen einer concentrirten Lösung bei 100° krystallisirende salpeters. Ammoniak untersucht, und in beiden Fällen die Zusammensetzung NH_4O, NO_5 gefunden, doch schien ihm das Salz in beiden Fällen verschiedene Krystallform zu besitzen. 100 Gewichtstheile Wasser lösen nach ihm 185 salpeters. Ammoniak bei 10°. Salpeters. Ammoniak.

Crookewitt (2) hat untersucht, in welchen Verhältnissen chemische Verbindungen der Metalle unter sich stattfinden können. Durch Amalgamirung von Metallen und Auspressen in sämisch Leder erhielt er krystallinische Verbindungen, deren Zusammensetzung nahe Au Hg_4 (spec. Gew. 15,412), Bi Hg (10,45), Pb Hg (11,93), Cd_2 Hg_5 (12,615). Mit Kalium erhielt er zwei Amalgame, K Hg_{20} und K Hg_{25}, mit Silber (durch Zusammenbringen von Quecksilber mit gelöstem salpetersaurem Silber, je nach der Quantität des Quecksilbers) Ag_5 Hg_{16}, Ag Hg_2, Ag Hg_3, Metalle im Allgemeinen. Legirungen.

(1) Compt. rend. XXIV, 816; J. pr. Chem. XLI, 345. — (2) Specimen chemicum de conjunctionibus chemicis metallorum; Amstelodami 1848 (auch unter dem Titel : Verhandeling over scheikundige metaalverbindingen); im Ausz. J. pr. Chem. XLV, 87; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 289; Pharm. Centr. 1849, 153.

$AgHg_4$; mit Zink ein Amalgam, das 29,4 Procent Zink enthielt. — Von andern Legirungen stellte er noch dar, und bestimmte er das spec. Gew.:

Cu_2Sn_3	7,652	Cu_2Zn_3	7,939	Cu_2Pb_3	10,753	$SnZn_2$	7,096	$SnPb_2$	9,966
$CuSn$	8,072	Cu_3Zn_2	8,224	$CuPb$	10,375	$SnZn$	7,115	$SnPb$	9,394
Cu_2Sn	8,512	Cu_2Zn	8,892			Sn_2Zn	7,235	Sn_2Pb	9,025

Metallhydrüre. Dafs der in einer Silberlösung unter gewissen Umständen am negativen Pol einer galvanischen Batterie entstehende schwarze Niederschlag nicht eine Verbindung von Silber und Wasserstoff, sondern nur Silber in höchst fein zertheiltem Zustande ist, hat Poggendorff (1) gezeigt. Auch aus Wismuth-, Antimon- oder Tellurlösung wird unter diesen Umständen nur fein zertheiltes Metall abgeschieden; nur aus einer wenig angesäuerten Lösung von schwefels. Kupferoxyd wird durch einen Strom von mäfsiger Stärke an dem negativen Polende schwarzbraunes Kupferhydrür gebildet, aus welchem nach Unterbrechung des Stroms sich Wasserstoffgas entwickelt.

Kalium. Schwefelsaures Kali. Pasteur (2) hat die schon vorher bekannte Thatsache, dafs die Krystalle des schwefels. Kalis meistens zusammengesetzt sind, und dafs dieses sich in ihrem optischen Verhalten kund thut, bestätigt.

Natrium. Chlornatrium. Nach R. Wagner (3) löst Weingeist von 75° Gew. Proc. bei 14° 0,661, bei 15°,25 0,700, bei 38° 0,736, bei 71°,5 1,033 Procent Chlornatrium; 95,5 procentiger Weingeist bei 15° 0,174, bei 77°,25 0,171.

Lithium. Rammelsberg (4) hat bei vielfach abgeänderten Versuchen gefunden, dafs schwefels. Lithion mit schwefels. Thonerde eben so wenig ein Doppelsalz (Lithionalaun) bildet, als mit schwefels. Magnesia, Zink- oder Kupferoxyd, Nickel-, Kobalt-, Mangan- oder Eisenoxydul.

Baryum. Für das Atomgewicht des Baryums hatte Berzelius 68,39, Pelouze später 68,64 gefunden. Marignac (5)

(1) Pogg. Ann. LXXV, 337; J. pr. Chem. XLV, 65; Berl. Acad. Ber., Juni 1848; Pharm. Centr. 1849, 39; Instit. 1848, 303. — (2) Compt. rend. XXVI, 304; J. pharm. [3] XIV, 380. — (3) J. pr. Chem. XL, 448. — (4) Berl. Acad. Ber., Nov. 1848, 385; Pharm. Centr. 1849, 106. — (5) Arch. ph. nat. VIII, 269; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 212.

hat es, wie Pelouze, dadurch zu bestimmen gesucht, dafs er ermittelte, durch wieviel Silber in Auflösung ein bekanntes Gewicht Chlorbaryum zersetzt wird, und 68,54 gefunden.

Calcium. Kalk.

Wittstein (1) hat gefunden, dafs 1 Gewichtstheil Kalk sich in 729 bis 733 Wasser von gewöhnlicher Temperatur, und in 1310 bis 1569 kochendem Wasser auflöst; auch dafs der aus Kalkwasser an der Luft sich absetzende Niederschlag wirklich CaO, CO_2 ist.

Schwefels. Kalk.

Millon (2) hat angegeben, dafs durch Fällung erhaltener schwefels. Kalk ebenso wie gebrannter und genetzter Gyps (CaO, $SO_3 + 2HO$) bei 80 bis 85° drei Viertheile seines Wassergehalts (15 pC. etwa) abgebe, während für natürlichen Gyps wie für künstlich (aus Salzsäure) krystallisirten dieses erst bei 105 bis 110° eintrete; es bilde sich die Verbindung 2 (CaO, SO_3) + HO. Das letzte Viertheil Wasser gehe aus dem Gyps erst bei 200 bis 300° weg. — Plessy (3) gab dagegen an, dafs natürlicher sowohl wie künstlich krystallisirter schwefels. Kalk in einem Strom von Wasserstoffgas auf 110—115° erhitzt seinen Wassergehalt vollständig abgebe; dafs Gyps an freier Luft auf 110 bis 115° erhitzt 15 pC. (etwa ¾ seines ganzen Gehalts) Wasser verliere und hier eine Art Stillstand in der Wasserentwicklung eintrete, dafs aber bei 130 bis 140° sich weitere 2 pC. Wasser entwickeln, und bei 200 bis 250° der Gyps wasserfrei wird; auch dieser wasserfreie Gyps nehme sein Krystallwasser wieder vollständig auf (sei also nicht todt gebrannt). Plessy bezweifelte, dafs eine bestimmte Verbindung 2 (CaO, SO_3) + HO, wie es Millon angab, gebildet werde; Millon (4) hingegen, dafs Plessy's Versuche einen Widerspruch gegen seine Ansicht begründen. Plessy (5) hat hierauf bestimmter angegeben, dafs nach

(1) Repert. Pharm. [3] I, 182. — (2) Ann. ch. phys. [3] XIX, 222; J. pr. Chem. XL, 368; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 395; Phil. Mag. [3] XXX, 299. — (3) Compt. rend. XXIV, 658. — (4) Compt. rend. XXIV, 695. — (5) Compt. rend. XXIV, 812.

seinen Versuchen krystallisirter Gyps schon bei 95 — 100° Wasser verliere, und bei 110° 17—19 pC., also mehr, als bei der von Millon angenommenen Bildung der Verbindung 2 (CaO, SO_3) + HO weggehen dürfe.

Magnesium. Scheerer (1) hatte durch Bestimmung, wieviel schwefels. Baryt durch Zersetzung einer gewogenen Quantität reiner schwefels. Magnesia erhalten werde, das Atomgewicht der Magnesia im Mittel aus 6 Versuchen = 20,08 gefunden. Auf Berzelius' Erinnerung, dafs der schwefels. Baryt noch Magnesiasalz habe enthalten können, wiederholte er den Versuch und fand Berzelius' Vermuthung bestätigt. Indem er für diese Fehlerquelle eine Correction an seinen früheren Versuchen anbringt, setzt er jetzt (2) das Atomgewicht der Magnesia = 20,11. — Svanberg und Nordenfeldt (3) haben untersucht, wieviel Magnesia aus einem bekannten Gewicht oxals. Magnesia (MgO, C_2O_3 + 2 HO) erhalten wird, und wieviel schwefels. Magnesia ein bekanntes Gewicht Magnesia giebt; sie fanden im Mittel mehrerer Versuche das Atomgewicht der Magnesia auf die erstere Art 20,35 und auf die zweite Art 20,37.

Magnesia. Das spec. Gewicht der wasserfreien Magnesia ist durch H. Rose (4) bestimmt worden; er fand es für die im Porzellanofen geglühte = 3,65, nahe übereinstimmend mit dem, welches Scacchi für den Periklas (MgO mit wenig FeO) gefunden hat (3,75).

Schwefels. Magnesia-Natron. Miller (5) fand die Krystallform des schwefels. Magnesia-Natrons monoklinometrisch; speciellere Bestimmungen liefsen die von ihm betrachteten Krystalle nicht zu.

Salpeters. Magnesia. Einbrodt (6) hatte zur Darstellung der Verbindung von salpeters. Magnesia mit Alkohol das sechsfach gewässerte

(1) Pogg. Ann. LXIX, 535. — (2) Pogg. Ann. LXX, 407; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 314. — (3) J. pr. Chem. XLV, 473. — (4) Pogg. Ann. LXXIV, 437; J. pr. Chem. XLIV, 229; Berl. Acad. Ber., April 1848; Pharm. Centr. 1848, 487; Instit. 1848, 369. — (5) Chem. Soc. Mem. III, 391; Phil. Mag. [3] XXXI, 540. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXV, 115; J. pr. Chem. XLVI, 165; Pharm. Centr. 1848, 206; Chem. Gaz. 1848, 85.

Salz in beinahe absolutem Alkohol aufgelöst, und daraus Krystalle erhalten, welche nach zwei Jahren sich zu einer gelblichen Schicht concentrirter wässeriger Lösung and zu büschelförmig vereinigten spiefsigen Krystallen verändert hatten. Letztere enthielten so viel Magnesia als $MgO, NO_5 + 6HO$, waren aber quadratisch krystallisirt und nicht zerfliefslich.

Cerium.

Marignac (1) hat das Atomgewicht des Cerium's bestimmt, durch Ermittlung, durch wieviel Chlorbaryum eine bekannnte Menge schwefels. Ceroxyduls genau zerlegt wird, und fand 47,26. Beringer hatte 46,16, Rammelsberg 45,8, Hermann 46,0 gefunden.

Marignac giebt noch einiges auf das Cer bezügliche an. Zur Darstellung des Gemenges von Cer-, Lanthan- und Didymoxyd empfiehlt er, gepulverten Cerit mit Schwefelsäure zu dickem Teig anzurühren, das entstehende trockne Pulver in einem irdenen Tiegel längere Zeit etwas unter der Rothglühhitze zu erhalten, es sodann erkaltet sehr allmälig in kaltem Wasser zu vertheilen, wo sich die schwefels. Salze der genannten Stoffe auflösen. — Für die Scheidung des Ceroxyds nach Mosander's Methode mittelst Salpetersäure fand es Marignac nothwendig, dafs gar keine Schwefelsäure zugegen sei. Das durch Glühen des salpeters. Ceroxyds erhaltene Oxyd hat etwa die Zusammensetzung $3 CeO, 2 Ce_2O_3$; mit Schwefelsäure behandelt giebt es gelbes schwefels. Ceroxydoxydul, welches sich bei Ueberschufs von Schwefel- oder Salpetersäure in Wasser zu einer dunkel rothgelben Flüssigkeit löst, aus welcher es durch vieles Wasser wieder als ein gelbes Pulver niedergeschlagen werden kann; bei 100° getrocknet zeigt es die Zusammensetzung $3 CeO, 2 Ce_2O_3, 4 SO_3, 7 HO$; wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser eignet es sich zur Darstellung einer reinen Cerverbindung. — Schwefels. Ceroxydul krystallisirt bei allmäligem Verdunsten seiner wässerigen Lösung in rhombischen Pyramiden mit Endkanten von

(1) Arch. ph. nat. VIII, 265; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 212.

114° 12′ und 111° 10′, an denen häufig noch eine spitzere Pyramide mit Endkanten von 99° 48′ und 95° 48′ sich zeigt.

Beryllium. Beryllerde.

H. Rose (1) hat das spec. Gew. der Beryllerde untersucht. Ueber der Spirituslampe geglüht zeigte sie 3,09 bis 3,08, im Porcellanofen geglüht 3,02 bis 3,03. H. Rose hält Berzelius' Annahme für das Atomgewicht des Berylliums, wonach die Beryllerde durch Be_2O_3 ausgedrückt ist, für begründeter, als die, wonach diese Erde die Zusammensetzung BeO hat, weil unter ersterer Annahme sich das spec. Volum der Beryllerde sehr nahe gleich dem der Thonerde berechnet.

Aluminium. Thonerde.

H. Rose (2) hat auch das spec. Gew. der Thonerde untersucht. Ueber der Spirituslampe geglüht zeigte sie es = 3,87 bis 3,90; im Windofen 6 Stunden lang geglüht 3,75 bis 3,725, im Porzellanofen geglüht 3,999. Das stimmt mit dem der natürlichen krystallisirten Thonerde, welche als Rubin und Sapphir auch nach Schaffgotsch's neueren Versuchen das spec. Gew. 4,0 zeigt. Korund zeigte ein etwas kleineres, 3,90 bis 3,97.

Phillips (3) hat beobachtet, dafs Thonerdehydrat, nach dem Fällen feucht erhalten oder unter Wasser aufbewahrt, in wenigen Tagen in Säuren schwer löslich wird.

Schwefels. Thonerde-Kali.

Von einer Untersuchung Jacquelain's über den Alaun sind nur die Folgerungen des Verfassers bis jetzt publicirt worden (4). Bis zur Kenntnifs der vollständigen Arbeit heben wir hier nur hervor, dafs er gefunden zu haben glaubt, in dem Alaun seien nur 22 Atome Wasser enthalten; der Formel der natürlichen schwefels. Thonerde gesteht Jacquelain nur 16 Atome Wasser zu.

Gerhardt (5) vertheidigt die allgemein für den Alaun angenommene Formel. Ohne die früheren Beobachtungen

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 433; J. pr. Chem. XLIV, 228; Pharm. Centr. 1848, 486; Berl. Acad. Ber., April 1848; Instit. 1848, 368. — (2) Pogg. Ann. LXXIV, 430; J. pr. Chem. XLIV, 226; Berl. Acad. Ber., April 1848; Pharm. Centr. 1848, 485; Instit. 1848, 368. — (3) Chem. Gaz. 1848, 349; Pharm. Centr. 1848, 845. — (4) Compt. rend. XXIV, 441. — (5) J. pharm. [3] XII, 65.

von Geiger, Graham und Hertwig über die Einwirkung von Wärme und von Schwefelsäure auf den Alaun zu berücksichtigen, giebt er an, dafs der krystallisirte Alaun bei 120° ⅞ seines Wassergehalts verliere, ohne in Wasser unlöslich zu werden, was aber durch Erwärmen bis zu 200° eintrete; dieser unlösliche (wasserfreie) Alaun könne auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme auf krystallisirten Alaun dargestellt werden; mit Wasser 8 bis 10 Tage in Berührung verwandle er sich wieder in löslichen.

Darüber, dafs ein Lithionalaun nicht existire, vgl. S. 394.

Pierre (1) hat die Frage über das Atomgewicht des Siliciums und die Formeln seiner Verbindungen behandelt; er will zur Entscheidung hierüber hinwirken durch Untersuchung von Substitutionsverbindungen, von Doppelchloriden, von Aether- und Amidverbindungen. Bis jetzt ist nur der erste Theil seiner Untersuchungen bekannt geworden. Pierre giebt hier in Beziehung auf die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Chlorsilicium ($Si\,Cl_3$) bei höherer Temperatur allgemein an, dafs man das Chlor partiell oder vollständig durch Schwefel ersetzen könne; aufser der leicht zu isolirenden Verbindung $Si\,SCl_2$ (vergl. Seite 401) existire wahrscheinlich auch $Si\,S_2Cl$; $Si\,S_3$ könne rein erhalten werden (als Rückstand bei der Destillation des rohen Chlorschwefelsiliciums $Si\,SCl_2$). Pierre zeigt, dafs für diese Verbindungen die Formeln sich am einfachsten gestalten, wenn man für das Chlorsilicium die Formel $Si\,Cl_3$ (für die Kieselerde also $Si\,O_3$) annimmt, dafs sie hingegen sehr complicirt werden, wenn man für Chlorsilium und Kieselerde die Formeln $Si\,Cl$ und $Si\,O$ oder $Si\,Cl_2$ und $Si\,O_2$ annimmt. Silicium.

Die gröfsere Wahrscheinlichkeit der Formel $Si\,O_3$ für Kieselerde, $Si\,Cl_3$ und $Si\,Br_3$ für Chlorsilicium und Brom-

(1) Compt. rend. XXVI, 523; Pharm. Centr. 1848, 585; Phil. Mag. [3] XXXIII, 162; vollständig Ann. ch. phys. [3] XXIV, 286; im Ausz. Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 170.

silicium geht nach H. Kopp (1) auch daraus hervor, dafs beide letztere Substanzen eine solche Differenz der Siedepunkte zeigen, wie sie Verbindungen zukommt, deren eine 3 Atome Cl an der Stelle von 3 Atomen Br in der andern enthält (vergl. Seite 93).

Kieselerde. Doveri (2) hat Beobachtungen über die Kieselerde veröffentlicht, welche gröfstentheils schon Bekanntes betreffen. Er bespricht, dafs bei Zusatz von Säure zu einer Lösung von kiesels. Alkali mehr Kieselerde gelöst bleibt, wenn die Säure auf einmal, als wenn sie allmälig zugesetzt wird; mehr bei Anwendung einer verdünnten als bei der einer concentrirten Lösung; dafs doppelt kohlens. Alkali und Kohlensäure aus kiesels. Alkali die Kieselerde gallertartig abscheiden, ebenso schweflige und andere schwache Säuren. Dieser gallertartige Niederschlag scheint sich bei Zusatz von Wasser aufzulösen, aber es ist nur scheinbar; er wird nur durchsichtig und kann durch Filtriren vom Wasser getrennt werden. Ganz dasselbe zeigt sich für die aus Fluorsilicium mit Wasser erhaltene Kieselgallerte bei Behandlung mit Salzsäure. Die bei Gegenwart von Wasser ausgeschiedene und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Kieselerde, sie mag aus kiesels. Alkali durch Säure oder aus Fluorsilicium durch Wasser erhalten sein, enthält stets dieselbe Quantität Wasser, entsprechend der Formel $Si O_3$ HO, und wird bei 100° zu 2 $Si O_3$, HO. Fein zertheilte Kieselerde zersetzt kohlens. Alkalien bei dem Kochen mit ihrer Lösung, und bei längerem Kochen auch doppelt kohlens. Alkalien. Doveri zersetzte Kupferchlorid mit kiesels. Kali, behandelte den gewaschenen Niederschlag mit Salzsäure, filtrirte, leitete Schwefelwasserstoff durch das Filtrat, filtrirte, und hatte nun eine klare Auflösung von

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 356; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 123; J. pharm. [3] XV, 226; Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 173. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXI, 40; J. pr. Chem. XLII, 194; im Ausz. Compt. rend. XXV, 109; Phil. Mag. [3] XXXI, 315; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 256; Pharm. Centr. 1847, 653.

Kieselerde, welche er durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreite. Sie gab mit Alkalien einen Niederschlag von gallertartiger Kieselerde, im luftleeren Raum über Kalk abgedampft Krystallnadeln, sternförmig oder büschelförmig vereinigt, welche nach der Formel SiO_3, HO zusammengesetzt waren. Kieselerde.

Hinsichtlich der Zusammensetzung, Classification u. s. w. der kiesels. Salze vergl. den mineralogischen Jahresbericht.

Chlorschwefelsilicium.

Nach Pierre (1) bildet sich bei dem Durchleiten der Dämpfe von Chlorsilicium und von Schwefelwasserstoff durch eine rothglühende Porcellanröhre Chlorwasserstoff und eine Flüssigkeit, welche durch Rectification (wobei das zuerst Uebergehende Chlorsilicium mit wenig Chlorschwefel ist) rein erhalten werden kann. Sie raucht an der Luft, ihr Geruch erinnert an den des Chlorsiciliums und des Schwefelwasserstoffs; sie giebt mit Wasser eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff und einen unbedeutenden Niederschlag von Schwefel; spec. Gew. 1,45 etwa bei 15°; Siedepunkt über 100°. Ihre Zusammensetzung ist $SiSCl_2$. Die Dampfdichte wurde = 4,78, 5,24, 5,23 gefunden; 5,00 entspricht einer Condensation auf 3 Volume. (Vgl. noch oben, S. 399.)

Titan.

Die Ausscheidung einer sehr grofsen Menge metallischen Titans (mindestens 80 Pfund) in einem Hohofen zu Rübeland am Harz hat Blumenau (2) beschrieben.

Das Atomgewicht des Titans, welches von H. Rose zu 24,3, von Mosander zu 23,7 bestimmt worden war, ist der Gegenstand von Versuchen Pierre's (3) gewesen. Eine gewogene Menge Titanchlorid brachte er in Wasser, und ermittelte den Chlorgehalt nach Gay-Lussac's Methode (Messung der zur Fällung nöthigen Silberlösung von bekannter Zusammensetzung). Er fand wechselnde Resultate;

(1) Compt. rend. XXIV, 814; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 259; J. pr. Chem. XLI, 342; Pharm. Centr. 1847, 717; vollständiger Ann. ch. phys. [3] XXIV, 286; Ann. Ch. Pharm. LXIX, 73; J. pr. Chem. XLVI, 65. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 122. — (3) Ann. ch. phys. [3] XX, 257; J. pr. Chem. XLII, 65; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 220.

Titan.

die Versuche mit den ersten Portionen einer Quantität Chlortitan gaben stets den Chlorgehalt etwas höher, als die mit den letzten, was er dem zersetzenden Einflufs der feuchten Luft (welche bei dem Oeffnen des Gefäfses eingewirkt habe) zuschreibt. Als das wahrscheinlich genaueste Resultat seiner Versuche betrachtet er, dafs das Atomgewicht des Titans zu 25,2 zu setzen sei.

Ueber saure titans. Alkalien vgl. bei analytischer Chemie.

Chlortitan Ti_2Cl_3.

Versuche von Ebelmen über das Titan, deren Resultate schon 1846 bekannt wurden (1), sind später (2) vollständig beschrieben worden. — Bei dem Durchleiten von Wasserstoffgas und den Dämpfen von Titanchlorid ($TiCl_2$) durch ein glühendes Rohr bildet sich Salzsäure und eine neue Verbindung Ti_2Cl_3, welche letztere sich im kälteren Theile des Rohres absetzt. Sie erscheint so in der Form glänzender, dunkelvioletter, breiter Schuppen, ist sehr veränderlich, entwickelt auf Platin unter Luftzutritt geglüht $TiCl_2$ und hinterläfst Titansäure; dieselbe Zersetzung scheint, aber langsam, bei gewöhnlicher Temperatur einzutreten. Sie ist flüchtig, aber weniger als $TiCl_2$, raucht nicht an der Luft, zerfliefst an derselben, giebt mit Wasser unter Erwärmung eine violettrothe Lösung, welche an der Luft sich allmälig entfärbt und Titansäure absetzt; dieselbe Lösung entwickelt beim Abdampfen Salzsäure und es bleibt ein blaues Oxychlorid. Die Auflösung in Wasser giebt mit Alkalien einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher schnell hintereinander, unter Wasserstoffentwickelung, schwarz, blau, dann weifs wird. Die kohlens. Alkalien geben fast genau dieselbe Reaction; zuerst entwickelt sich Kohlensäure, dann Wasserstoff. Schwefelwasserstoff zeigt keine Einwirkung; Schwefelammonium-Schwefelwasserstoff giebt einen braunen Niederschlag, der mit dem durch Alkalien gebildeten identisch zu sein scheint und gleichfalls zu weifser Titansäure wird.

(1) Instit. 1846, 225. — (2) Ann. ch. phys. [3] XX, 385; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 269; J. pr. Chem. XLII, 70; Pharm. Centr. 1847, 673; J. Pharm. [3] XII, 437.

$Ti_2 Cl_3$ ist ein energisches Reductionsmittel, scheidet aus schwefliger Säure Schwefel, aus Gold- Silber- und Quecksilbersalzen das Metall, aus Kupferoxydsalzen Kupferoxydul ab; Eisenoxydsalzlösungen entfärbt es, unter Bildung von Eisenoxydul. In kleiner Menge dem Wasser zugesetzt, leitet es die Auflösung des violetten Chromchlorids ein. Chlortitan $Ti_2 Cl_3$.

Die Wasserstoffentwickelung, welche nach Zersetzung einer gewogenen und in Wasser gelösten Menge von $Ti_2 Cl_3$ durch Alkalien vor sich geht, entspricht der Quantität nach genau derjenigen, welche sich nach der Annahme berechnet, dafs der Niederschlag das Wasser zersetzt, um Titansäure zu bilden.

Die beschriebene Bildung von $Ti_2 Cl_3$ ist gewöhnlich von der metallischen Titans begleitet, welches sich in dünnen Schichten absetzt, goldgelbes Licht reflectirt und blaues durchläfst. Einzelne Blättchen einer goldgelben Substanz finden sich auch, welche nach Ebelmen wahrscheinlich Ti Cl sind.

Titansäure, in einem Strom trockenen Wasserstoffs stark geglüht, wird schwarz und zu $Ti_2 O_3$. Dieses Oxyd läfst sich nur bei sehr hoher Temperatur zu Titansäure rösten; Salpetersäure und Salzsäure wirken nicht darauf ein. Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe; die Lösung, im luftleeren Raum über Kalk concentrirt, giebt nur Spuren von Krystallen und trocknet zu einer warzigen violetten Masse ein; die violette wässerige Lösung entfärbt sich beim Kochen unter Absatz von Titansäure, sie zeigt dieselben Reactionen wie die von $Ti_2 Cl_3$. Bei der Analyse des trockenen Salzes erhielt Ebelmen mehr Schwefelsäure, als der Formel $Ti_2 O_3$, $3 SO_3$ entspräche; das Nähere ist nicht angegeben. Titanoxyd $Ti_2 O_3$.

Ebelmen fand, dafs die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf glühende Titansäure kein Product von constanter Zusammensetzung giebt. Ein solches erhielt er aber bei dem Durchleiten von Schwefelwasserstoff und den Dämpfen von $Ti Cl_2$ durch ein eben glühendes Glasrohr; das Innere desselben bekleidet sich mit krystallinischen, glänzend messinggelben Blättern, welche stark abfärben, an der Luft Schwefeltitan $Ti S_2$.

unter merklicher Entwicklung von Schwefelwasserstoff sich verändern, weder von Salzsäure noch von verdünnter Schwefelsäure aufgelöst werden, wohl aber und ohne erheblichen Rückstand von Königswasser. Erhitzt entzündet sich diese Substanz und verwandelt sich in Titansäure. Ihre Zusammensetzung ist $Ti S_2$. In der Retorte, in welcher behufs der Darstellung von $Ti S_2$ Titanchlorid erhitzt wurde und wohin Schwefelwasserstoff dringen konnte, fand sich nach beendigter Operation eine olivengrünliche Substanz, welche durch Druck Metallglanz annahm, und gleichfalls $Ti S_2$ war, dessen Bildung also schon bei einer dem Siedepunkt von $Ti Cl_2$ nahe liegenden Temperatur beginnt.

Ilmenium. Hermann (1) hat neue Beweise dafür zu geben versucht, dafs in dem sogenannten Yttroilmenit von Miask ein eigenthümliches Metall, Ilmenium, enthalten sei. H. Rose (2) hat neue Gründe dafür mitgetheilt, dafs dieses Mineral identisch mit dem von ihm untersuchten Samarskit, und die vermeintliche Ilmeniumsäure nicht eine eigenthümliche Säure, sondern mehr oder weniger verunreinigte Niobsäure sei.

Tantal. Tantalsäure. H. Rose (3) hat das spec. Gewicht der Tantalsäure untersucht. Die aus dem Chlorid dargestellte und über der Spirituslampe bis zum Eintreten der Lichterscheinung erhitzte Säure zeigte ein spec. Gew. 7,03 bis 7,53, durch verschieden starkes und langes Glühen wurde das spec. Gewicht erhöht, bis 7,99 und selbst bis 8,26. Im Allgemeinen entsprach gröfsere Dichtigkeit einem deutlicheren krystallinischen Zustand; auffallende Anomalien zeigten sich auch, indem z. B. einmal geglühte Säure durch noch stärkeres Glühen specifisch leichter wurde. Diese Versuche wurden mit Säure aus finnischen Tantaliten dargestellt; Säure aus dem Yttrotantal von Ytterby zeigte das spec. Gew. 7,43.

(1) J. pr. Chem. XL, 457; Pharm. Centr. 1847, 497. J. pr. Chem. XLII, 129. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 157; LXXIII, 449; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 169. — (3) Pogg. Ann. LXXIV, 285; im Ausz. Berl. Acad. Ber., März 1848; Pharm. Centr. 1848, 443; J. pr. Chem. XLIV, 223; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 166; Instit. 1848, 367.

Niobium. Niobsäure.

H. Rose (1) hat auch das spec. Gewicht der Niobsäure untersucht. Die aus dem Columbit von Bodenmais dargestellte, bis zum Eintreten der Lichterscheinung erhitzt, zeigte 4,96 und 5,12, mehrere Stunden im Windofen geglüht 4,56, der Hitze des Porcellanofens längere Zeit ausgesetzt 4,60; Säure von andern Bereitungen im ersten Falle 5,25 und 4,76, im zweiten 4,58, im dritten 4,59. Säure aus dem nordamerikanischen Columbit zeigte im ersten Fall 5,26 und 4,66, im dritten constant 4,60. Säure aus dem Samarskit (Uranotantal) von Miask im ersten Fall 5,26 und 4,69, im dritten 4,63 und 4,69. Bei geringerem spec. Gewicht zeigte sie sich deutlicher krystallinisch. Rose schliefst, die Säure könne amorph und krystallinisch dargestellt werden, und im ersteren Zustande sei sie dichter; die amorphe entstehe durch rasche Zersetzung des Chlorids mit Wasser, die krystallinische bei allmäliger Einwirkung feuchter Luft auf das Chlorid, und bei der Hitze des Porcellanofens.

Pelopium. Pelopsäure.

H. Rose (2) hat endlich noch Versuche über das spec. Gew. der Pelopsäure angestellt. Aus dem Columbit von Bodenmais bereitete, mittelst der Zersetzung des Chlorids dargestellte, Säure zeigte, über der Spirituslampe bis zum Eintreten der Lichterscheinung erhitzt, 5,98, mehrere Stunden im Windofen geglüht 6,37, im Porzellanofen geglüht (nach welcher Operation sie krystallinisch war) 5,79. Säure von anderer Bereitung zeigte im ersten Fall 5,95, im zweiten 6,09. Im Porcellanofen geglüht, löst sich die Säure nur schwierig in schmelzendem zweifach-schwefels. Kali. Die nach dieser Behandlung dargestellte Säure zeigte im ersten Fall 6,14, im zweiten 6,48, im dritten 5,83. Andere aus dem Chlorid dargestellte Säure zeigte im ersten Fall 5,70, im zweiten 6,32, im dritten 5,79. Andere aus

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 318; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 165; Pharm. Centr. 1848, 145. — (2) Pogg. Ann. LXXIV, 85; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 165; Pharm. Centr. 1848, 439; J. pr. Chem. XLIV, 220; Arch. ph. nat. VIII, 215.

Pelopsäure. dem Chlorid sofort nach der Bereitung durch Behandlung mit Wasser dargestellte im ersten Fall 6,24, im zweiten 6,42, länger erhitzt 6,73. Aus Chlorid an der Luft langsam gebildete Säure zeigte im ersten Fall 6,24. Aus Acichlorid dargestellte, krystallinische, zeigte im ersten Fall 5,49. — Aus nordamerikanischem Columbit dargestellte Säure (aus Pelopchlorid, welches sich an der Luft langsam zersetzte) zeigte im ersten Fall 6,10, im dritten 6,17. — Rose unterscheidet drei verschiedene Zustände der Pelopsäure: den amorphen, wenn frisch bereitetes Pelopchlorid mit Wasser behandelt wird, mit dem höchsten spec. Gewicht; einen krystallinischen Zustand bei der Säure, die bei langsamer Zersetzung des Chlorids an der Luft sich bildet, mit geringerem spec. Gewicht; einen zweiten krystallinischen Zustand bei der Säure, welche der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt gewesen war, mit einem constanten spec. Gewicht.

Wolfram. Percy (1) hat sich vergeblich bemüht, mit Wolfram eine in technischer Beziehung brauchbare Legirung irgend eines Metalls darzustellen.

Wolframsaure Salze. Aus seinen Untersuchungen der wolframs. Salze schliefst Laurent (2), dafs es wenigstens 5 oder 6 verschiedene Wolframsäuren gebe. Es bilden diese mit Ammoniak verschiedene Salze; durch Erhitzen dieser Salze erhalte man Wolframsäure, welche aber verschiedene Eigenschaften besitze, je nach dem Ammoniaksalz aus welchem sie dargestellt wurde. Folgende Arten von Salzen (die Formeln sind in die gewöhnlichere Ausdrucksweise übertragen) unterscheidet Laurent:

1) *Wolframs. Salze* : WO_3, RO mit oder ohne Wasser (R bedeutet Metall oder Wasserstoff). Dahin gehören das

(1) Chem. Gaz. 1848, 349; Pharm. Centr. 1848, 782. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXI, 54; J. pr. Chem. XLII, 116; im Ausz. Compt. rend. XXV, 538 (als ein sechster Typus von Salzen werden hier auch noch die homowolframsauren, W_6O_{15}, RO, genannt); J. pharm. [3] XIII, 58; Pharm. Centr. 1847, 742.

Kali-, Natron- und Barytsalz,. und die Mehrzahl der unlöslichen wolframs. Salze. Saure Salze dieser Art sind nicht bekannt. Die Lösung eines wolframs. Salzes in überschüssige verdünnte Salpetersäure getropft bringt einen gelatinösen Niederschlag hervor. Das hierher gehörige Wolframsäurehydrat bildet sich bei dem Einwirken von Königswasser auf Wolfram. Wolframsaure Salze.

2) *Parawolframs. Salze* : W_4O_{12}, 2 RO mit oder ohne Wasser. Dahin gehören die Salze, welche man bisher als zweifach-wolframs. Kali, Natron, Ammoniak, Baryt oder Strontian bezeichnete. Mit Ausnahme des Natronsalzes sind sie wenig löslich in Wasser; mit etwas warmem Wasser in Berührung löst sie der Zusatz von sehr wenig verdünnter Salpetersäure sogleich auf, und fällt etwas später einen Theil der Säure.

3) *Metawolframs. Salze* : W_3O_9, RO mit oder ohne Wasser. Das Ammoniaksalz dieser Art bildet sich, wenn man die Lösung von parawolframs. Ammoniak mehrere Stunden lang kochen läfst; die Auflösung nach dem Erkalten filtrirt und zur Syrupdicke abgedampft giebt sehr lösliche Octaëder. Die Lösung wird durch concentrirte Salzsäure nicht gefällt.

4) *Isowolframs. Salze* : W_2O_6, RO mit oder ohne Wasser. Das Ammoniaksalz bildet sich bei dem Sieden des metawolframs. Ammoniaks mit einem Ueberschufs an Ammoniak; es ist wenig löslich in Wasser. Die Säure, welche aus ihm durch eine andere Säure ausgeschieden werden kann, ist hauptsächlich dadurch charakterisirt, dafs sie mit Ammoniak wieder das isowolframs. Salz hervorbringt.

5) *Polywolframs. Salze* : vielleicht W_6O_{18}, 3 RO. Wird die gelbe Säure, welche aus dem Wolfram der Mineralogen dargestellt ist, mit Ammoniak behandelt und die Lösung langsam verdampft, so setzt sich zuerst para-, dann isowolframs. Ammoniak ab; die Mutterlauge theilt sich in zwei Schichten, deren eine braun und syrupartig ist, und bei dem Trocknen sich in eine leichtlösliche Krystallmasse

Wolframsaure Salze. verwandelt, welche wahrscheinlich ein Doppelsalz von Ammoniak und Eisen ist. Mit kochender concentrirter Salzsäure giebt sie einen weifsen Niederschlag von Polywolframsäure, welcher nicht gelatinös ist und bei dem Kochen nicht gelb wird; die Polywolframsäure ist dadurch charakterisirt, dafs sie mit Ammoniak ein sehr lösliches, beim Abdampfen gummiartig werdendes, Salz giebt.

Laurent hat für eine grofse Menge einzelner Salze aus diesen verschiedenen Kategorien Formeln mitgetheilt, ohne die näheren Data, welche über die Zulässigkeit derselben entscheiden lassen könnten. Viele von diesen Formeln stehen in Beziehung zu seiner und Gerhardt's Ansicht, dafs Bruchtheile von Atomen in eine Verbindung eingehen können, d. h., dafs 1 Atom eines näheren Bestandtheils R dargestellt sein könne durch wechselnde Mengen von verschiedenen Metallen (auch nicht isomorphen) und Wasserstoff, z. B. durch $\frac{3}{24}$ K, $\frac{3}{24}$ Na, $\frac{14}{24}$ NH_4, $\frac{4}{24}$ H; welche Ansicht uns nicht gerechtfertigt erscheint. Was die Mittheilung der Formeln für die einzelnen Salze betrifft, mögen somit die specielleren analytischen Belege abgewartet werden.

Wolframs. Ammoniak. Die Krystallform des wolframs. Ammoniaks, $NH_4O, 2WO_3 + HO$, hat Kerndt (1) untersucht. — In einer Arbeit über die Krystallform und die Zusammensetzung der Wolframverbindungen, von welcher indefs bis jetzt nur Untersuchungen des Wolfram-Minerals erschienen sind, spricht derselbe (2) die Ansicht aus, die Wolframsäure enthalte 2 Atome Sauerstoff auf 1 Atom Metall, ohne indefs Gründe dafür beizubringen.

Molybdän. Svanberg und Struve (3) haben umfassende Untersuchungen über das Atomgewicht und die Verbindungen des Molybdäns ausgeführt. Ersteres fanden sie = 45,96

(1) J. pr. Chem. XLI, 190. — (2) J. pr. Chem. XLII, 81. — (3) Aus den Abhandl. der Stockholmer Acad. für 1848 im J. pr. Chem. XLIV, 257; Phil. Mag. [3] XXXIII, 409. 524; Pharm. Centr. 1848, 705. 721; theilweise Instit. 1849, 21; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 209. 293.

durch Bestimmung, wieviel Kohlensäure bei dem Zusammenschmelzen einer gewogenen Quantität Molybdänsäure mit überschüssigem kohlens. Alkali ausgetrieben wird, und = 46,06 durch Bestimmung, wieviel Molybdänsäure bei Röstung eines bestimmten Gewichts Schwefelmolybdän sich bildet.

Nach der Angabe, wie sich die Verfasser reine Molybdänsäure darstellten, beschreiben sie eine Anzahl Salze derselben. *Einfach-molybdäns. Kali*, über Schwefelsäure getrocknet 2 (KO, MoO_3) + HO, scheidet sich in der Kälte aus, wenn ein Ammoniaksalz mit überschüssigem kohlens. Kali behandelt und in der Wärme zur Syrupconsistenz abgedampft wird, oder als ölige Masse bei dem Schütteln von alkoholischer Aetzkalilösung mit dreifach-molybdäns. Kali. Es krystallisirt in vierseitigen Säulen, ist leicht löslich in Wasser, zerfliefst langsam an der Luft und zieht Kohlensäure an; es zerfällt bei dem Erhitzen unter Wasserverlust, schmilzt bei der stärksten Hitze einer Spirituslampe, erstarrt bei dem Abkühlen krystallinisch und zerfällt nach dem Erkalten zu einem weifsen Pulver. — *Zweifach-molybdäns. Kali* konnte nicht erhalten werden. Ein Doppelsalz mit dreifach-molybdäns. Kali, 3 (KO, 2 MoO_3) + (KO, 3 MoO_3) + 6 HO oder 3 (KO, MoO_3) + 5 (KO, 3 MoO_3) + 12 HO, krystallisirt aus der Lösung von Molybdänsäure in kohlens. Kali, wenn concentrirte Salpeter- oder Salzsäure vorsichtig so lange zugesetzt worden war, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr klar auflöste; es zersetzt sich mit Wasser in schwerlösliches dreifach- und in einfach-molybdäns. Kali. — *Dreifach-molybdäns. Kali*, lufttrocken KO, 3 MoO_3 + 3 HO, wird am leichtesten auf diese Art dargestellt; es erscheint bei langsamer Absonderung nadelförmig mit schönem Seidenglanz, bei schneller als ein voluminöser weifser Niederschlag; es ist fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Wasser, aus welchem es sich nach dem Erkalten nur sehr langsam ausscheidet. Es verliert bei dem Glühen das Krystallwasser, und ist

Molybdänsaure Salze.

Molybdänsaure Salze. dann selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich; es wird durch Wasserstoff in der Hitze zu einfach-saurem Salz, unter Bildung von 2 MoO_2 oder MoO, MoO_2. — Bei dem Zusatz von Salpetersäure im Ueberschufs zu der Lösung von Molybdänsäure in kohlens. Kali wird bald *vierfach-* bald *fünffach-molybdäns. Kali*, als weifses Pulver gefällt; beide sind wasserfrei, in Wasser unlöslich, leicht schmelzbar und bei dem Erkalten krystallinisch erstarrend. Die Existenz noch mehrerer anderer Kalisalze wurde erkannt, dieselben aber nicht specieller untersucht.

Einfach-molybdäns. Natron, dargestellt durch Zusammenschmelzen von MoO_3 und NaO, CO_2 im richtigen Verhältnifs, zeigt sich als eine weifse krystallinische Masse, löst sich leicht und vollständig im Wasser, krystallisirt daraus als NaO, MoO_3 + 2 HO in kleinen Rhomboëdern, welche leicht schmelzen unter Verlust des Wassers. — *Zweifach-molybdäns. Natron*, ebenso dargestellt, bildete eine weifse krystallinische Masse, welche bei dem Zerrühren unter Wasser in nadelförmige Krystalle zerfiel; es löst sich schwer in kaltem, langsam in heifsem Wasser; aus der Lösung krystallisirt schwierig NaO, 2 MoO_3 + HO. — *Dreifach-molybdäns. Natron* scheidet sich nach einiger Zeit auf vorsichtigen Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu concentrirter Lösung von Molybdänsäure in kohlens. Natron als voluminöser Niederschlag aus, ist löslicher als das entsprechende Kalisalz, krystallisirt als NaO, 3 MoO_3 + 7 HO. Beim Erhitzen in Wasserstoff verhält es sich wie das entsprechende Kalisalz. — Salpetersäure im Ueberschufs zu einer molybdäns. Natronlösung gesetzt scheidet in der Kälte Nichts, in der Wärme sogleich Molybdänsäure aus.

Einfach-molybdäns. Ammoniak, wurde erhalten durch Behandlung von überschüssiger Molybdänsäure mit concentrirter Ammoniaklösung in verschlossenem Glase, Fällen mit Alkohol, Trocknen über Aetzkalk; es bildet mikroscopische vierseitige Prismen und ist NH_4O, MoO_3; es wird durch Wasser zu einem sauren Salz. — *Zweifach-molybdäns.*

Ammoniak fällt als weifses krystallinisches Pulver, NH_4O, $2 MoO_3$, nieder, wenn eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak, nach welchem sie immer riechen mufs, stark abgedampft wird. — Aus einer Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak krystallisirt eine Verbindung von zweifach- und dreifach-saurem Salz, $NH_4O, 2 MoO_3 + NH_4O, 3 MoO_3 + 3 HO$ in wasserhellen sechsseitigen Säulen. Noch andere Salze bilden sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Lösungen von Molybdänsäure in Ammoniak, wurden aber nicht weiter untersucht. Molybdänsaure Salze.

Die *Barytsalze* erhält man durch Zersetzung von Kali- oder Natronsalz mit Chlorbaryum, doch sind sie nur schwierig von einer Beimischung ersterer Salze zu befreien. Einfach-molybdäns. Baryt, BaO, MoO_3, fällt nieder bei Zusatz von Chlorbaryumlösung zu einer Lösung von Molybdänsäure in überschüssigem Ammoniak, als fein krystallinisches, schwer in Wasser lösliches, unschmelzbares Pulver. — Svanberg und Struve zweifeln an der Existenz des von Heine (1) beschriebenen basischen Barytsalzes. — $BaO, 3 MoO_3 + 3 HO$ wurde durch Zersetzung des entsprechenden Kalisalzes erhalten, als weifser flockiger Niederschlag, in Wasser etwas löslich, nach dem Trocknen hornartig werdend, schmelzbar und krystallinisch erstarrend; $BaO, 2 MoO_3 + BaO, 3 MoO_3 + 6 HO$ durch Zersetzung des entsprechenden Ammoniaksalzes als flockiger, unkrystallinischer, in Wasser ziemlich leicht löslicher, schmelzbarer Niederschlag. Aus einfach-molybdäns. Baryt wurde durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure neunfach-saurer, $BaO, 9 MoO_3 + 4 HO$, erhalten; er krystallisirt in kleinen sechsseitigen Prismen, ist in Wasser unlöslich, schmelzbar.

Eine Lösung von dreifach-molybdäns. Kali gab mit salpeters. Bleioxyd *molybdäns. Bleioxyd*, PbO, MoO_3, als weifses, erst bei hoher Temperatur schmelzbares Pulver. Es scheint nur in diesem Einen Verhältnifs Verbindung statt zu haben.

(1) J. pr. Chem. IX, 204.

Molybdäns. Silberoxyd, AgO, MoO_3, wird aus der Lösung von einfach-molybdäns. Kali durch salpeters. Silberoxyd gefällt, als flockiger gelblicher Niederschlag, am Licht dunkler werdend, wenig in reinem, leicht in salpetersäurehaltigem Wasser löslich. Dreifach-molybdäns. Kali giebt mit salpeters. Silberoxyd einen flockigen, gelblichweifsen Niederschlag, vielleicht AgO, $3MoO_3$ + AgO, 2 MoO_3.

Verhalten der Molybdänsäure zu Phosphorsäure.

Ueber die Erscheinungen, welche die Molybdänsäure unter Einwirkung von Phosphorsäure zeigt, haben Svanberg und Struve vieles mitgetheilt, ohne indefs diesen Gegenstand so weit zum Abschlufs zu bringen, dafs ein kurzer und doch vollständiger Auszug sich geben liefse. Die durch Einwirkung von Phosphorsäure gelb gefärbte Molybdänsäure löst sich leicht in Ammoniak, und Säuren fällen aus dieser Lösung einen unkrystallinischen, in Wasser und Säuren unlöslichen, citrongelben Niederschlag, welcher auch erhalten wird durch Lösung von Molybdänsäure in überschüssigem Ammoniak, Zusatz von etwas phosphors. Natron, Erwärmen und Zusatz von Schwefel- Salz- oder Salpetersäure. Der gelbe Niederschlag ist nach Svanberg und Struve fünffach-molybdäns. Ammoniak, NH_4O, $5MoO_3$ + HO, enthält aber auch etwas Phosphorsäure. Treibt man durch Kali in der Wärme das Ammoniak aus, so entsteht eine farblose Lösung, in welcher Säuren einen krystallinischen gelben Niederschlag von fünffach-molybdäns. Kali, KO, 5 MoO_3 + 2 HO, hervorbringen. Die Lösung des gelben Ammoniaksalzes in Ammoniakflüssigkeit giebt mit Chlorbaryum weifsen molybdäns. Baryt, der aber auf Zusatz einer Säure gelb wird. Auf was die abweichenden Reactionen der Molybdänsäure, wenn Phosphorsäure zugegen ist, beruhen, ist nicht mit Bestimmtheit ermittelt.

Molybdänsesquioxyd.

Nach Kobell (1) entzieht Kupfer der in überschüssiger Säure aufgelösten Molybdänsäure bei dem Kochen die Hälfte ihres Sauerstoffs, und bleibt also dann Molybdänsesquioxyd, Mo_2O_3, gelöst, und nicht, wie man bisher annahm, Mo-

(1) J. pr. Chem. XLI, 158; Pharm. Centr. 1847, 678.

lybdänoxyd MoO_2, dessen Existenz Kobell überhaupt bezweifelt.

Vanad ist durch Deck (1) in Eisenschlacke von Staffordshire aufgefunden worden. Vanadium.

Hinsichtlich der Uebervanadsäure vergl. bei Ueberchromsäure.

Ueber das Atomgewicht des Chroms, welches Berzelius zu 28,1, Péligot zu 26,0 bis 26,4, Berlin zu 26,3 bestimmt hatte, sind von Moberg (2) neuere Versuche angestellt worden. Durch Bestimmung, wieviel Chromoxyd bei dem Glühen von schwefels. Chromoxyd zurückbleibt, fand er es 26,5 bis 26,8, je nachdem Salz angewendet worden war, welches bis zu 330° oder bis zu schwacher Rothglühhitze erhitzt worden war. Durch Versuche mit schwefels. Chromoxyd-Ammoniak, in derselben Art angestellt, fand er es zu 26,7 bis 26,9. — Nach Jacquelain's Angabe (3) wäre es nur 25. Chrom.

Nach Moberg (4) giebt das Chromchlorür, wenn es in Wasser gelöst, mit Kali zersetzt, und der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet wird (alles bei vollkommenem Abschlufs von Sauerstoff), dunkelbraunes Chromoxydulhydrat, $CrO + HO$, welches bei dem Glühen in Wasserstoff durch den Sauerstoff des Hydratwassers zu Chromoxyd wird. — Für das Chromchlorür hat er durch neue Analysen die Zusammensetzung Cr Cl bestätigt (5). Er hat (6) die Einwirkung verschiedener Salze auf die Lösung von Chromchlorür untersucht; wir heben hier nur hervor, dafs mit essigs. Natron eine rothe Flüssigkeit und aus dieser essigs. Chromoxydul, $CrO, C_4H_3O_3 + HO$ (wie schon Péligot fand), in schiefen Chromoxydul und Chromchlorür.

(1) Chem. Gaz. 1848, 298; Pharm. Centr. 1848, 782. — (2) J. pr. Chem. XLIII, 114; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 800; J. pharm. [3] XIV, 76. — (3) Compt. rend. XXIV, 679; J. pr. Chem. XLI, 348. — (4) J. pr. Chem. XLIII, 125; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 801; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 303. — (5) J. pr. Chem. XLIV, 322; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 785; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 304. — (6) J. pr. Chem. XLIV, 327; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 787; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 305.

rhombischen Säulen krystallisirt erhalten wurde; mit bernsteins. Natron ein Niederschlag, welcher feucht scharlachroth, im Vacuum getrocknet heller und theilweise blaugrau ($CrO, C_4H_2O_3 + HO$) ist; mit benzoës. Kali ein heller graurother, sich an der Luft ebenso verändernder, Niederschlag, welcher getrocknet $CrO, C_{14}H_5O_3$ ist. Weiter hat Moberg (1) seine Ansichten über das mögliche Vorkommen des Chromoxyduls in der Natur, namentlich dem Chromeisenstein und dem Pyrop, dargelegt.

Chromoxyd. Nach Fremy (2) ist die Formel des Chromoxydhydrats, welches aus einem Chromoxydsalz in der Kälte gefällt und in einem Luftstrom von gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde, $Cr_2O_3 + 9 HO$ (der Versuch gab 51,6, die Theorie verlangt 51,4 pC. Wasser). Aus der grünen alkalischen Lösung desselben wird durch Kochen ein in Alkali unlösliches Chromoxydhydrat $Cr_2O_3 + 8 HO$ gefällt (gefunden 49,3, berechnet 48,4 pC. Wasser).

Nach Lefort (3) geben die Chromoxydsalze mit einfach- oder zweifach-kohlens. Alkalien bald ein Hydrat von besonderer Zusammensetzung, bald eine Verbindung $Cr_2O_3, CO_2 + 4 HO$; ersteres entstehe bei Anwendung der grünen Modification des schwefels. Chromoxyds, letztere bei Anwendung der blauen. Die kohlens. Verbindung verliere 3 HO zwischen 75° und 150°, das letzte Atom HO und CO_2 erst über 300°.

Traube (4) bestreitet, dafs geglühtes Chromoxyd sich in heifser concentrirter Schwefelsäure wirklich löse. Nach ihm besteht das unlösliche rothe schwefels. Chromoxyd, welches aus einer Lösung von Chromoxydhydrat in verdünnter Schwefelsäure durch concentrirte Schwefelsäure und Erhitzen ausgeschieden wird, aus $2 (Cr_2O_3, 3 SO_3) + HO, SO_3$ (Schrötter hatte die Formel $Cr_2O_3, 3 SO_3$ gegeben).

(1) J. pr. Chem. XLIII, 119. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 388; J. pr. Chem. XLV, 196. — (3) Compt. rend. XXVII, 269; ausführlicher J. pharm. [3] XV, 24. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 87; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 936.

Dasselbe Salz bildet sich als Endproduct der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf zweifach-chroms. Kali und Chromalaun in der Hitze; doch bilden sich hier zuerst Körper, welche auch schwefels. Kali enthalten. Jenes Salz in Schwefelwasserstoffgas geglüht, wird zu Cr_2S_3; in Wasserstoff geglüht, zu einem Gemenge von Cr_2O_3 und CrS in veränderlichen Verhältnissen. Versuche, eine jenem Salz entsprechende Eisenoxyd- oder Thonerdeverbindung darzustellen, blieben ohne Erfolg. Chromoxyd.

Zur Darstellung der blauen, krystallisirbaren, Modification des schwefels. Chromoxyds empfiehlt Traube (1), zu einer Lösung von Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure allmälig Weingeist zu tröpfeln oder Aetherdämpfe zutreten zu lassen.

Von einer Untersuchung Jacquelain's (2) über den Chromalaun sind nur die Folgerungen desselben bekannt geworden; wir begnügen uns mit der Angabe, dafs nach ihm der Chromalaun nur 22 Atome Wasser enthält. Schwefels. Chromoxyd-kali.

Nach Traube (3) wird trockene Chromsäure durch schweflige Säure noch bei 100° nicht verändert, bei 180° aber zu chroms. Chromoxyd. — Cr_2O_3, 3 CrO_3 wird durch Erhitzung der Chromsäure als schwarze Masse erhalten; es wird durch Wasser hinsichtlich der Zusammensetzung nicht verändert, aber durch Kochen damit aus der unlöslichen in die lösliche Modification übergeführt. Wässerige Chromsäure wird durch Alkohol zu gewässertem chroms. Chromoxyd 3 Cr_2O_3, 2 CrO_3. Chroms. Chromoxyd.

Nach Jacquelain's Angaben (4) wäre ungewaschenes violettes Chromchlorid eine Verbindung von Cr_2Cl_3 und CrCl; auch theilt derselbe einige Angaben über Löslichkeit des Chromchlorids bei verschiedenen Temperaturen, und ob in offenen oder verschlossenen Gefäfsen, mit. — Mo- Chromchlorid.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 168; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 873. — (2) Compt. rend. XXIV, 439. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 103. 106. 108. — (4) Compt. rend. XXIV, 679; J. pr. Chem. XLI, 348; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 275.

berg (1) erhielt aus wässeriger Lösung des Chromchlorids die schon von Péligot untersuchte Verbindung $Cr_2Cl_3 + 12 HO$, aber nicht körnig, sondern in nadelförmigen Krystallen.

Chromsäure. Traube (2) empfiehlt zur Darstellung der Chromsäure, 1 Theil zweifach-chroms. Kali mit 3½ Schwefelsäure und 2½ Wasser zu erwärmen, nach dem Erkalten von dem herauskrystallisirten zweifach-schwefels. Kali abzugiefsen, und noch 4 Schwefelsäure zuzusetzen, wo Chromsäure sich ausscheidet; zu erwärmen, Wasser allmälig bis zur Auflösung zuzusetzen, bis zur Bildung einer Krystallhaut abzudampfen, krystallisiren zu lassen. Die auf einem Ziegelstein getrocknete Säure kann gereinigt werden durch vorsichtiges Schmelzen im Luftbade, wobei chroms. Kali und Schwefelsäure unlösliche Chromoxydverbindungen bilden; oder durch Lösen in Wasser, Zusatz von Schwefelsäure bis zu anfangender Fällung, Abdampfen bis zur Krystallhautbildung, ruhig Krystallisirenlassen.

Chromsaure Salze. Jacquelain (3) empfiehlt zur Darstellung chroms. Salze von dem Kalksalz auszugehen: Chromeisenstein mit Kreide unter öfterer Erneuerung der Oberfläche zu glühen, die Masse fein gemahlen in heifsem Wasser zu vertheilen und Schwefelsäure bis zu saurer Reaction zuzusetzen, mit etwas Kreide das verunreinigende Eisenoxyd auszufällen, wo eine Lösung von zweifach-chroms. Kalk und nur wenig schwefels. Kalk erhalten wird.

Darby (4) hat gefunden, dafs das zweifach-chroms. Ammoniak nicht als eine Ammoniumoxydverbindung betrachtet werden kann; die Zusammensetzung desselben ist NH_3, $2 CrO_3$. Für das einfach-saure Salz fand er die schon früher

(1) J. pr. Chem. XLIV, 325. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 165; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 872. — (3) Compt. rend. XXV, 504; vollständiger Ann. ch. phys. [3] XXI, 478; J. pr. Chem. XLIII, 202; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 846. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXV, 204; Chem. Soc. Qu. J. I, 20; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 664; J. pharm. [3] XIII, 369.

aufgestellte Formel NH_4O, CrO_3 bestätigt. Die Mischung der Lösung gleicher Aequivalente von zweifach-chroms. Ammoniak und Quecksilberchlorid gab grofse, tief rothe, leicht lösliche Krystalle, $NH_3, 2 CrO_3 + HgCl$. In gleicher Weise wurde das schon von Millon analysirte Doppelsalz $KO, 2 CrO_3 + HgCl$ in prächtig rothen spiefsigen Krystallen erhalten. Wie dieser, fand auch Darby den ziegelrothen Niederschlag, welchen einfach-chroms. Kali in Quecksilberchorid hervorbringt, $3 HgO, CrO_3$ zusammengesetzt; bei dem Verdampfen der von diesem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit bildeten sich kleine, schwach roth gefärbte, in Wasser zu gelber Flüssigkeit lösliche Krystalle, $KO, CrO_3 + 2 HgCl$, welche Verbindung auch erhalten wird, wenn beide Bestandtheile im richtigen Verhältnifs gemischt werden unter Zusatz von so viel Salzsäure, dafs der entstehende Niederschlag sich wieder löst. Für das Doppelsalz von einfach-chroms. Kali und Cyanquecksilber (erhalten aus einer Lösung gleicher Aequivalente beider Körper als hellgelbe, grofse blätterige Krystalle) fand Darby die von Rammelsberg angegebene Formel $2 (KO, CrO_3) + 3 HgCy$ bestätigt. Versetzt man eine Auflösung dieses Salzes mit salpeters. Silberoxyd, so lange noch eine Fällung entsteht, und dann unter Erhitzung bis nahe zum Siedepunkt mit soviel Salpetersäure, bis Alles wieder gelöst ist, so scheidet sich beim Erkalten ein prächtig rothes nadelförmiges Doppelsalz aus, $AgO, 2 CrO_3 + HgCy$. — Einfach-chroms. Quecksilberoxydul, Hg_2O, CrO_3, wird erhalten als krystallinisches, lebhaft ziegelrothes Pulver durch Kochen des aus einfach-chroms. Kali mit salpeters. Quecksilberoxydul entstehenden Niederschlags $4 Hg_2O, 3 CrO_3$; oder wenn man $2 (KO, CrO_3) + 3 HgCy$ mit salpeters. Quecksilberoxyd versetzt und den entstehenden Niederschlag mit etwas Salpetersäure bis zur Auflösung kocht, wo Hg_2O, CrO_3 beim Erkalten als prachtvoll rothglänzendes Krystallpulver niederfällt. Chromsaure Salze.

Ueberchromsäure.

Barreswil (1) hat seine schon früher (2) bekannt gewordenen Versuche über die Existenz einer Ueberchromsäure genauer beschrieben, welche sich durch Mischen von Chromsäure mit verdünntem Wasserstoffhyperoxyd (oder durch Mischung von zweifach-chroms. Kali mit einer verdünnten aber sehr sauren Auflösung von Baryumhyperoxyd in Salzsäure) unter blauer Färbung bildet, und sich sowohl in der wässerigen als in der ätherischen Lösung (Aether entzieht dem Wasser die blaue Farbe) unter Sauerstoffentwicklung rasch (und zwar nicht zu Chromsäure, sondern zu grünem Oxyd) zersetzt. Nur mit Chinin und Strychnin erhielt er sie verbunden, aber auch diese, schmutzig violetten, Verbindungen zersetzen sich rasch. Nach der Menge Sauerstoff, welche eine gewogene Quantität zweifach-chroms. Kalis nach Bildung der blauen Verbindung in salzsäurehaltiger Flüssigkeit bei der Zersetzung ausscheidet (wo Chromchlorid zurück bleibt), giebt er der hier auftretenden Oxydationsstufe des Chroms die Formel Mn_2O_7.

Vanads. Ammoniak gab auf dieselbe Art eine blutrothe Färbung, welche etwas beständiger war.

Uran.

Péligot (3) hat die genauere Angabe seiner (schon 1846 (4) bekannt gewordenen) neueren Versuche über das Atomgewicht des Urans publicirt, bei welchen er durch Verbrennung des oxals. Uranoxyds (durch Vergleichung der dabei gebildeten Kohlensäure und des rückständig bleibenden grünen Uranoxydoxyduls) das Atomgewicht um so genauer = 60 fand, je reiner oder je öfter umkrystallisirt das angewandte Salz war, welche Zahl er auch durch neue Analysen des essigs. Uranoxyds bestätigt zu finden glaubt. Berzelius (5) hat Einzelnheiten aus Péligot's Angaben hervorgehoben, welche Resultate ergeben, die mit der An-

(1) Ann. ch. phys. [3] XX, 364; J. pr. Chem. XLI, 393; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 275; Pharm. Centr. 1847, 617. — (2) Instit. 1846, 320. — (3) Ann. ch. phys. [3] XX, 329; J. pr. Chem. XLI, 398. — (4) Compt. rend. XXII, 487; J. pr. Chem. XXXVIII, 152. — (5) Jahresbericht XXVII, 89.

sicht des letztern über das wahre Atomgewicht des Urans nicht übereinstimmen.

Werther (1) hat die Verbindungen des Uranoxyds mit Phosphorsäure und Arsensäure untersucht; beide Säuren können sich mit 1 und mit 2, vielleicht auch mit 3, Atomen des ersteren verbinden. — Uranoxyd mit Phosphorsäure übergossen, bildet eine hellgelbe Salzmasse, welche sich bei dem Kochen theilweise löst; aus der gelben Lösung setzen sich bei dem Verdunsten über Schwefelsäure citrongelbe Krystalle U_2O_3, $PO_5 + 5 HO$ ab, welche bei gelinder Wärme einen Theil des Wassers verlieren und matt und hellgelb werden; das letzte Atom Wasser entweicht erst bei der Rothglühhitze. Wasser zersetzt das krystallisirte Salz, entzieht Phosphorsäure und wenig Uranoxyd, und läfst ein mehrbasisches Salz zurück. — Uranoxyd mit verdünnter Phosphorsäure behandelt und ausgewaschen, bildet ein in Wasser und Essigsäure unlösliches, in Mineralsäuren und überschüssigem kohlens. Ammoniak lösliches, unkrystallinisches, hellgelbes Pulver, $2 U_2O_3$, $PO_5 + 4 HO$, welches 3 At. Wasser zwischen 120 und 170° verliert, das vierte erst bei stärkerer Hitze, beim Glühen dunkelgelb, beim Erkalten wieder hellgelb wird. Phosphorsäure zu essigs. Uranoxyd gesetzt, giebt einen Niederschlag, welcher dunkler ist als der vorhergehende, sich bei dem Glühen ebenso verhält, und lufttrocken $2 U_2O_3$, $PO_5 + 9 HO$, bei 60° getrocknet $2 U_2 O_3$, $PO_5 + 7 HO$ ist; letztere Zusammensetzung hat auch der Niederschlag, welchen salpeters. Uranoxyd mit NaO, 2 HO, PO_5 giebt, oder mit der Flüssigkeit, welche übrig bleibt bei unvollständiger Zersetzung von 3 NaO, PO_5 durch salpeters. Uranoxyd. — Salpeters. Uranoxyd giebt mit einem Ueberschufs von 3 NaO, PO_5 (ein zu grofser Ueberschufs würde fast Alles wieder lösen) einen dunkelgelben, in Wasser unlöslichen,

Phosphors. u. arsens. Uranoxyd.

(1) J. pr. Chem. XLIII, 321; im Ausz. Berl. Acad. Ber., Mai 1848; Pharm. Centr. 1848, 433; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 312; Instit. 1848, 393; J. pharm. [3] XIV, 57; Phil. Mag. [3] XXXIII, 244. 246.

Phosphors. u. arsens. Uranoxyd. Niederschlag, welcher 5 U_2O_3 und 1 NaO auf 2 PO_5 enthält, und vielleicht ein Gemenge ist; bestimmt glaubt dies Werther von dem, was zurückbleibt, wenn der eben besprochene Niederschlag durch zuviel 3 NaO, PO_5 wieder theilweise gelöst wird.

U_2O_3, AsO_5 + 5 HO krystallisirt in kleinen gelben Krystallen, wenn reines, salpeters. oder essigs. Uranoxyd mit überschüssiger Arsensäure eingedampft wird, und die Flüssigkeit dann über Schwefelsäure verdunstet; es wird durch Wasser wie das entsprechende phosphors. Salz zersetzt, löst sich (wie auch die folgenden Verbindungen) in Mineralsäuren und kohlens. Ammoniak, nicht in Essigsäure; es verliert bei 150° 3 HO, und zerfällt bei starkem Glühen in arsenige Säure, Sauerstoff und ein mehrbasisches Salz. — Der gelbe Niederschlag durch Arsensäure in essigs. Uranoxyd, oder durch Wasser in einer Mischung von Arsensäure und salpeters. Uranoxyd, welche bis zum Verschwinden eines grofsen Theils der Salpetersäure gekocht war, ist, über Schwefelsäure getrocknet, 2 U_2O_3, AsO_5 + 9 HO; er verliert bei 120° 8 HO. Der Niederschlag von saurem arsens. Kali in salpeters. Uranoxyd enthält wahrscheinlich auch 2 U_2O_3 auf AsO_5, aber einen andern Wassergehalt und wechselnde Mengen Kali. In dem blafsgelben Niederschlag von salpeters. Uranoxyd mit überschüssigem 3 NaO, AsO_5 wurden gefunden NaO, 2 U_2O_3, AsO_5, 5 HO. — Nach einer späteren Mittheilung von Werther (1) giebt 2 U_2O_3, AsO_5 + 9 HO = 2 U_2O_3, HO, AsO_5 + 8 HO durch Kochen mit basisch essigs. Kupferoxyd ein grünliches Salz 2 U_2O_3, CuO, AsO_5 + 8 HO, die dem Chalkolith entsprechende arsens. Verbindung.

Mangan. Kohlens. Manganoxydul. Nach Lefort (2) ist der aus Manganoxydullösung durch einfach- oder zweifach-kohlens. Alkalien kalt oder warm gefällte Niederschlag MnO, CO_2 + HO. Gegen 90°

(1) J. pr. Chem. XLIV, 127. — (2) Compt. rend. XXVII, 268; ausführlicher J. pharm. [3] XV, 18.

fängt er an Wasser zu verlieren; es kann dieses ganz weggehen, ohne dafs sich die weifse Farbe ändert.

Manganoxydsalze. Aufser dem phosphors. Manganoxyd (vergl. S. 343) hat Herrmann (1) noch andere Oxydsalze darzustellen versucht, aber ohne Erfolg. Weinsteinsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure bilden bei der Einwirkung auf Manganoxydhydrat Kohlensäure und Oxydulsalz.

Uebermangansäure. Schönbein (2) hat einige Reactionen der Uebermangansäure beschrieben, in der Absicht, die Analogie zwischen diesem Körper, dem Wasserstoffhyperoxyd und dem Ozon deutlicher zu machen; hinsichtlich seiner Versuche über die Bildung jener Säure vergl. S. 330.

Arsen. Hinsichtlich der Untersuchungen, welche eine grofse Verbreitung des Arsens auf der Erdoberfläche nachgewiesen haben, vergl. bei dem Bericht über Mineralwasseranalysen.

Schönbein (3) hält die Vermuthung für beachtenswerth, der mit Arsen hervorzubringende Knoblauchgeruch entstehe nicht durch Bildung eines Suboxyds, sondern einer eigenthümlichen Modification der arsenigen Säure, As_2O_6, welche sich später in gewöhnliche arsenige Säure, $2\,AsO_3$, umsetze.

H. Becker (4) hat Versuche angestellt über die Fällbarkeit des Arsens durch Schwefelwasserstoff. Nach ihm läfst sich das Arsen aus seinen Lösungen, mögen diese arsenige oder Arsensäure enthalten, weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelalkalien absolut abscheiden; der Rückhalt an Arsen sei aber für die meisten Fälle (aufser für gerichtliche Untersuchungen) unerheblich, wenn man die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit lange (6—8 Tage) in fest verschlossenen Gefäfsen und in gelinder Wärme stehen lasse, und von Zeit zu Zeit auf's Neue mit Schwefelwasserstoff sättige (weil bei geringerem Gehalt an

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 303; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 508. — (2) J. pr. Chem. XLI, 228; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 776. — (3) Pogg. Ann. LXXV, 377. — (4) Arch. Pharm. [2] LVI, 287.

diesem durch die Einwirkung der sauren Flüssigkeit auf das Schwefelarsen sich wieder Arsen löse), und endlich *vor* dem Verjagen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs von dem entstandenen Niederschlag abfiltrire.

Arsenige Säure.

Ueber den von Wöhler entdeckten Isodimorphismus der arsenigen Säure und des Antimonoxyds sind einige weitere Angaben von Pasteur (1) bekannt geworden. Mit arseniger Säure kochend gesättigtes Kali löst sich in Wasser, setzt aber allmälig arsenige Säure ab, und zwar fast immer in gerade-rhombischen Krystallen, der Form des natürlich vorkommenden Antimonoxyds. Antimonoxyd in regulären Formen erhielt er durch mehrtägige Digestion von frisch gefälltem und gewaschenem Algarothpulver mit überschüssigem kohlens. Natron; es zeigte unter dem Mikroscop Octaëder oder Cubooctaëder, von der gewöhnlichen Form der arsenigen Säure nicht zu unterscheiden.

Den zahlreichen und sich widersprechenden Angaben über die Löslichkeit der arsenigen Säure hat Bussy (2) folgende hinzugefügt. Die glasige Säure löse sich schneller und reichlicher in Wasser, als die undurchsichtig gewordene; dieselbe Menge Wasser, welche bei 12 bis 13° von ersterer 36 bis 38 Theile löse, löse von letzterer nur 12 bis 14. Keine von beiden Arten arseniger Säure habe im strengsten Sinne des Worts eine ihr eigenthümliche Löslichkeit. (Welchen Sinn und Werth haben dann die Angaben über die Löslichkeit?) Die undurchsichtige Säure verwandle sich bei längerem Kochen mit Wasser in glasige, d. h. sie erlange die Löslichkeit der letzteren, so dafs 110 Grm. Säure in 1 Liter Flüssigkeit gelöst seien. Der andauernde Einflufs des Wassers und niedriger Temperatur verwandle die glasige Säure in undurchsichtige, d. h. die Auflösung werde nach längerer Zeit schwächer und ihr Gehalt dem

(1) J. pharm. [3] XIV, 399; Chem. Gaz. 1848, 308. — (2) Compt. rend. XXIV, 774; Phil. Mag. [3] XXXI, 151; Repert. Pharm. [2] XLVIII, 301; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 286; J. pr. Chem. XLI, 340; Pharm. Centr. 1847, 938; am vollständigsten J. pharm. [3] XII, 321.

an undurchsichtiger Säure entsprechend. Dafs in der Lösung die beiden Modificationen der arsenigen Säure enthalten sein können, erkläre die Anomalien, welche man in Beziehung auf die Löslichkeit dieser Substanz beobachtet habe. Feine Zertheilung vermehre die Löslichkeit der undurchsichtigen und vermindere die der glasigen Säure. Die durch Einwirkung von Ammoniak undurchsichtig gewordene Säure und die aus Wasser krystallisirte verhalten sich gegen Wasser gleich. In verdünnter Salzsäure löse sich die undurchsichtige Säure langsamer als die glasige. Die Lösung beider Arten von Säuren verhalte sich gleich gegen Lackmus. Arsenige Säure.

Ueber arsenigs. Salze haben Pasteur (1) und Filhol (2) Untersuchungen veröffentlicht. Arsenigsaure Salze.

Nach Pasteur giebt Kalilösung mit überschüssiger arseniger Säure in der Kälte behandelt, unter schwacher Temperaturerhöhung, eine ölartige Flüssigkeit, welche nicht krystallisirt und, bei Anwendung verdünnter Lösungen, mit salpeters. Silberoxyd einen gelben Niederschlag hervorbringt, wo dann die überstehende Flüssigkeit sauer reagirt. Jene ölartige Flüssigkeit giebt mit Alkohol versetzt nach 1 oder 2 Tagen Krystalle, welche gerade rectanguläre Prismen ohne Abänderungsflächen sind : $KO, 2\,AsO_3, + 2\,HO$; 1 HO entweicht bei 100°. Dieses Salz mehrere Stunden mit kohlens. Kali gekocht giebt einen in Alkohol wenig löslichen syrupartigen Körper KO, AsO_3; mit überschüssigem kaustischen Kali versetzt, wenn der Ueberschufs an diesem durch Alkohol weggenommen wird, ein in Wasser sehr lösliches, jenem gelben Silbersalz entsprechendes Salz $2\,KO, AsO_3$. — Filhol spricht bei dem zweifach-arsenigs. Kali, welches er durch längeres Erhalten einer concentrirten Lösung bei 40 bis 50° krystallisirt

(1) J. pharm. [3] XIII, 395; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 308; Chem. Gaz. 1848, 309. — (2) J. pharm. [3] XIV, 331; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 308.

Arsenigsaure Salze. darstellte, nicht von einem Wassergehalt; KO, AsO_3 konnte er auch nach Pasteur's Angaben nicht rein erhalten.

Natron bildet 3 entsprechend zusammengesetzte Salze, über welche Pasteur und Filhol indefs wenig angeben. Ersterer konnte $NaO, 2\ AsO_3$ nicht krystallisirt, letzterer NaO, AsO_3 nicht rein erhalten.

Arsenigs. Ammoniak, NH_4O, AsO_3, bildet sich nach Pasteur sogleich bei dem Uebergiefsen concentrirter Ammoniaklösung auf arsenige Säure, als harte Masse, anscheinend aus hexagonalen Tafeln bestehend, welche sich aber von einem schiefen rectangulären Prisma ableiten. Dieses Salz erhält sich nur in Berührung mit Ammoniakflüssigkeit; für sich und in wässeriger Lösung verliert es schnell seinen Gehalt an Ammoniak; letztere Lösung giebt mit salpeters. Silberoxyd gelbes $2\ AgO, AsO_3$, und die überstehende Flüssigkeit reagirt sauer. Ein diesem Silbersalz entsprechendes Ammoniaksalz darzustellen, gelang nicht.

Filhol konnte keine Verbindungen in bestimmten Proportionen von arseniger Säure mit Kalk oder Magnesia hervorbringen. Mit Baryt stellte er zwei dar; BaO, AsO_3 durch Vermischen von zweifach-arsenigs. Kali oder Natron mit einem Ueberschufs von Chlorbaryum, wobei arsenige Säure frei wird, und die Verbindung sogleich oder allmälig als weifses gelatinöses Magma oder dendritenförmig aber unkrystallinisch ausgeschieden wird, in welcher Form sie in Wasser leicht löslich ist, während sie getrocknet als weifses, in Wasser unlösliches, Pulver erscheint; in den äufseren Eigenschaften ganz ähnlich ist $2\ BaO, AsO_3$, welches durch Zersetzen von Chlorbaryum mit $2\ KO, AsO_3$ erhalten wird. In entsprechender Weise entstehen PbO, AsO_3 und $2PbO, AsO_3$. Von Silberverbindungen erhielt er aufser der oben erwähnten $2\ AgO, AsO_3$ auch $3\ AgO, AsO_3$, letztere durch Mischung einer Lösung von arseniger Säure und überschüssigem, mit Ammoniak übersättigtem, salpeters. Silberoxyd mit schön gelber Farbe, welche im Licht schnell grünlich und bei 140 bis 150° plötzlich schwarz wird, wobei nur

eine Spur Wasser entweicht; bei höherer Temperatur schmilzt diese Verbindung, und arsenige Säure entweicht.

Chlorarsen mit Ammoniak. Pasteur (1) glaubt, dafs das Product der Einwirkung von Ammoniakgas auf Chlorarsen, nach H. Rose $2 AsCl_3 + 7 NH_3$, Chlorarsenimid, Chlorammonium und Ammoniak, $2 (Cl As NH) + 4 (Cl NH_4) + NH_3$, sei; erhitzt entwickele es zuerst Ammoniak, dann sublimire das Ganze, aber zuletzt vorzüglich Chlorammonium. Jenes Product wird durch kochendes Wasser in Ammoniak, arsenige Säure und Chlorammonium zerlegt; mit kaltem Wasser erhitzt es sich, entwickelt Ammoniak, und die Flüssigkeit setzt bei dem Verdunsten einen Niederschlag ab, welcher in sechsseitigen Tafeln krystallinisch ist, und in welchem Pasteur 13,4 pC. Chlor, 58,1 Arsen, 5,3 Stickstoff und 2,3 Wasserstoff fand. Dieser Körper giebt mit concentrirtem Ammoniak behandelt arsens. Ammoniak NH_4O, AsO_3.

Jodarsen. Meurer (2) empfiehlt zur Darstellung von Jodarsen, AsJ_3, in eine frisch bereitete Auflösung von Jod in Alkohol reines (aus Arsenzink und Salzsäure bereitetes) Arsenwasserstoffgas, aber nur bis zur Entfärbung der Flüssigkeit, einzuleiten; bei dem Verdunsten scheidet sich das Jodarsen in Krystallen aus.

Schwefelarsensäure. Cloez (3) hat angegeben, dafs bei Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von arseniks. Kali schwefelarseniks. Kali, $AsO_3 S_2$, $KO + 2 HO$, gebildet werde.

Antimon. Metallisches Antimon wird nach Bensch (4) immer dann nach Liebig's Methode arsenfrei erhalten, wenn es Eisen enthält; um einen eisenfreien Regulus von Arsen zu reinigen, setze man zwei pC. Schwefeleisen zu, und verfahre nach Liebig's Vorschrift. Meyer (5) empfiehlt, das Antimon mit $1\frac{1}{4}$ rohem salpeters. Natron und $\frac{1}{2}$ kohlens.

(1) J. pharm. [3] XIII, 395; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 307; Chem. Gaz. 1848, 309. — (2) Arch. Pharm. [2] LII, 1. — (3) Compt. rend. XXIV, 388. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 273; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 907. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 238; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 828.

Natron bis zum schwachen Glühen zu erhitzen, und das sich bildende, wohl ausgewaschene, antimons. Natron mit dem halben Gewicht Weinstein zusammen zu schmelzen.

Antimonoxyd. Hornung (1) empfiehlt, Antimonoxyd (behufs der Darstellung von Brechweinstein u. a.) darzustellen durch Mischen von 15 fein gestofsenem Schwefelantimon mit 36 concentrirter Schwefelsäure, Erhitzen bis nur noch Schwefelsäure verdampft, Waschen und Zersetzen mit kohlens. Natron.

Antimonoxydverbindungen. Péligot (2) hat mehrere Antimonoxydverbindungen untersucht.

Schwefels. Salze. Algarothpulver (wofür Péligot die Formel $ClSbO_2$ vorschlägt, vergl. weiter unten) gab mit Schwefelsäurehydrat ein nadelförmiges Salz, $SbO_3, 4 SO_3$; Antimonoxyd mit rauchender Schwefelsäure kleine glänzende Krystalle $SbO_3, 2 SO_3$; beide waren auf porösen Thonplatten in trockener Luft oder im luftleeren Raum getrocknet. Ein Salz, $5 SbO_3, 3 SO_3$, welches nach Berzelius das neutrale sei (?), habe er nicht erhalten können. Die beschriebenen Salze gaben mit heifsem Wasser ein basisches Salz $2 SbO_3, SO_3$; die Analyse zweier anderer Proben von so erhaltenem Zersetzungsproduct sei gut ausgedrückt durch $2 SbO_3, SO_3 + 2 HO$. (Der von Brandes untersuchten Salze SbO_3, SO_3 und $SbO_3, 3 SO_3$ erwähnt Péligot nicht.)

Salpeters. Antimonoxyd, durch Auflösen von Antimonoxyd in rauchender Salpetersäure in der Kälte und Zusatz von Wasser dargestellt, ist $2 SbO_3, NO_5$, und bildet perlmutterglänzende Krystalle.

Oxychlorüre. Durch Behandlung von $SbCl_3$ mit kaltem Wasser erhielt er einen nach einigen Tagen krystallinisch werdenden Niederschlag, welcher gut gewaschen eine Zusammensetzung gezeigt habe, die mit der für das Algarothpulver aufgestellten Formel übereinstimme. Diese

(1) Arch. Pharm. [2] L, 47. — (2) Ann. ch. phys. [3] XX, 283; Phil. Mag. [3] XXXI, 230; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 280; J. pr. Chem. XLI, 376; J. Pharm. [3] XII, 210; Pharm. Centr. 1847, 603.

aber sei einfacher gegeben durch $Cl\,SbO_2$ (letztere verlangt 19,6 Chlor auf 71,5 Antimon und 8,9 Sauerstoff; eine solche Zusammensetzung ist für Algarothpulver bisher nicht nachgewiesen worden). Durch Behandlung von $Sb\,Cl_3$ mit heifsem Wasser erhalte man ein anderes Oxychlorür $Cl\,SbO_2 + SbO_3$ (dieselbe Zusammensetzung ist ausdrückbar durch $SbCl_3 + 5\,SbO_3$, was gewöhnlich als die Formel des Algarothpulvers angenommen wird). Antimonoxydverbindungen.

Zweifach-weins. Antimonoxyd krystallisirt nach längerer Zeit aus einer syrupdicken Auflösung von Antimonoxyd in Weinsäure. Die Krystalle gehören nach Provostaye's (1) Beschreibung in des rhombische System (Makrod. : Brachyd. : Hauptaxe = 1 : 0,9308 : 0,429; $\infty P . \infty \breve{P} \frac{3}{2} . \infty \bar{P} \infty . 3 \breve{P} \infty . \bar{P} \infty$); sie sind leicht löslich in Wasser, zerfliefslich an feuchter Luft und haben die Zusammensetzung $SbO_3, 2\,C_8H_2O_8 + 12\,HO$; bei 160° entweicht alles Wasser. — Auf Zusatz von Alkohol zu einer concentrirten Lösung dieses Salzes entsteht ein Niederschlag, der bei 160° getrocknet $SbO_3, C_8H_2O_8, HO$ ist. — Dem weins. Antimonoxyd-Kali, welches Knapp zuerst untersuchte, giebt Péligot die Formel $SbO_3, KO, 2\,C_8H_2O_8, 8\,HO$.

Oxals. Antimonoxyd bereitete Péligot durch Kochen von Oxalsäurelösung mit Antimonoxyd, oder durch Behandlung des Algarothpulvers mit Oxalsäure, oder durch Zusatz von Salzsäure zu einer heifsen Lösung des oxals. Antimonoxyd-Kalis, wo das oxals. Antimonoxyd als krystallinisches Pulver niederfällt, oder durch Zusatz von Oxalsäure zu einer Lösung desselben Doppelsalzes. Auf alle diese Arten erhielt er dasselbe Product : ein krystallinisches, in Wasser unlösliches Salz von der Zusammensetzung $SbO_3, 2\,C_2O_3, HO$. Siedendes Wasser zerlegt es in Oxalsäure und Antimonoxyd. — Für oxals. Antimonoxyd-Kali, welches durch die Einwirkung von saurem oxals. Kali auf Antimonoxyd entsteht und nach Bussy die Zusammen-

(1) Ann. ch. phys. [3] XX, 302; J pr. Chem. XLI, 392.

Antimonoxydverbindungen. setzung $SbO_3, 3\,KO, 6\,C_2O_3, 6\,HO$ hat, soll nach Péligot die Formel $SbO_3, 3\,KO, 7\,C_2O_3, 8\,HO$ die richtige sein.

Péligot glaubt, dafs die Zusammensetzung dieser Salze anders, nach Art seiner Ansicht über die Uranoxydsalze, aufzufassen sei. Während andere Oxyde, welche 3 Atome Sauerstoff enthalten, sich leicht mit 3 Aequiv. Säure verbinden, und mit 1 Aequiv. Säure verbunden unlösliche Salze bilden, sei dieses bei den Salzen von U_2O_3 und SbO_3 nicht der Fall. Die Verbindung von 1 Aequiv. von ihnen und 1 Aequiv. Säure entspricht nach Péligot den Salzen, welche aus 1 Aequiv. einer Basis, die 1 Atom Sauerstoff enthält, und 1 Aequiv. Säure bestehen. Diese Analogie werde ausgedrückt durch die Annahme, Antimonoxyd und Uranoxyd seien Oxyde sauerstoffhaltiger Radicale, des Antimonyls und des Uranyls; ihre Formeln seien $(SbO_2)O$ und $(U_2O_2)O$.

Antimonsäure und Meta-Antimonsäure. Fremy (1) hat die Untersuchung der Antimonsäure wieder aufgenommen und gefunden, dafs dieselbe in zwei verschiedenen Modificationen existirt, welche zwei ganz verschiedene Reihen von Salzen bilden. Die von ihm als Antimonsäure bezeichnete Modification ist die von Berzelius vorzugsweise untersuchte, welche mit Kali ein gummiartiges neutrales und ein in Wasser fast unlösliches saures Salz bildet, und durch Erhitzen des Antimons mit Salpeter entsteht. Das Hydrat der Antimonsäure, dargestellt durch Fällung des neutralen antimons. Kalis mittelst Salpetersäure und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur in einem wasserfreien Luftstrom, fand er zusammengesetzt $SbO_5 + 5\,HO$. Für das im luftleeren Raum getrocknete neutrale antimons. Kali fand er $KO, SbO_5 + 5\,HO$; bei 160° mehrere Stunden getrocknet wird es zu $KO, SbO_5 + 3\,HO$, ist dann unlöslich in kaltem Wasser und löst sich in siedendem Wasser erst nach längerer Zeit, unter Wiederaufnahme von 2 Atomen Wasser; das siedende Wasser führt bei

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 404; J. pr. Chem. XLV, 209; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 822; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 279.

längerer Einwirkung auch das geglühte Salz, KO, SbO_5, wieder in das lösliche KO, $SbO_5 + 5 HO$ über. Der durch Erhitzen von 1 Gewichtstheil Antimon und 4 Salpeter sich bildende weifse Körper ist gröfstentheils KO, SbO_5. — Ueber antimons. Ammoniak siehe weiter unten. Antimonsäure und Meta-Antimonsäure.

Meta-Antimonsäure nennt Fremy die bei Zersetzung des Fünffach-Chlorantimons durch Wasser sich bildende Säure, welche auch entsteht, wenn antimons. Kali mit einem Ueberschufs von Kali erhitzt wird. Er betrachtet die Meta-Antimonsäure als eine zweibasische Säure, welche mit Basen zwei Reihen Salze, neutrale nach der allgemeinen Formel 2 MeO, SbO_5 und saure MeO, HO, SbO_5, bilde. Die ersteren bestehen nur bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses an Alkali, und gehen unter dem Einflufs von Lösungsmitteln in saure Salze über.

Die sauren meta-antimons. Salze, MeO, HO, SbO_5, haben dieselbe Zusammensetzung wie die neutralen antimons. Salze, oder differiren von ihnen nur durch den Gehalt an 1 Atom Wasser; auch gehen sie unter unbedeutenden Einflüssen in diese über. Auch die Meta-Antimonsäure verwandelt sich leicht, selbst in Wasser, in Antimonsäure. Die scharfe Unterscheidung beider Modificationen wird dadurch erschwert; als distinguirendes Kennzeichen glaubt Fremy erkannt zu haben, dafs die Meta-Antimonsäure sich allmälig in wässerigem Ammoniak löse, die Antimonsäure aber darin unlöslich sei; die erstere löse sich auch in Säuren schneller als die letztere. Die Meta-Antimonsäure löst sich gänzlich in vielem kaltem Wasser, und wird durch Säuren daraus niedergeschlagen. Dieses Hydrat hat die Formel SbO_5, 4 HO.

Die Antimonsäure giebt, mit einem grofsen Ueberschufs von Kali erhitzt, 2 KO, SbO_5, neutrales meta-antimons. Kali, welches nur bei Gegenwart von viel Kali besteht und durch den Einflufs von Wasser zu saurem meta-antimons. Kali, KO, SbO_5, 7 HO, wird. Dieses saure Salz enthält Säure und Basis in demselben Verhältnifs, wie das neutrale

derum farblos, und in derselben Reihenfolge, aber schwächer, wieder gefärbt. Durch rechtzeitige Unterbrechung des Stroms läfst sich eine bestimmte Farbe festhalten.

Kohlens. Wismuthoxyd.

Nach Lefort (1) entsteht bei Einwirkung eines einfach-kohlens. Alkalis in der Hitze oder Kälte auf ein möglichst neutrales Wismuthsalz immer ein Niederschlag von der durch Heintz angegebenen Zusammensetzung BiO_3, CO_2, bei Anwendung zweifach-kohlens. Alkalis ein leichterer, weifser Niederschlag $BiO_3, CO_2 + HO$, welcher sein Wasser bei 100 bis 120° verliert.

Salpeters. Wismuthoxyd.

Für das krystallisirte dreifach-salpeters. Wismuthoxyd bestimmte Gladstone (2) die Zusammensetzung $BiO_3, 3 NO_5 + 10 HO$, deren Richtigkeit auch durch Heintz (3) bestätigt wurde (früher nahm man darin nur 9 HO an). Gladstone fand, dafs dieses Salz mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt zu $BiO_3, NO_5 + HO$ wird, und letzteres bei etwa 260° Säure und Wasser abgiebt.

Die Zersetzung des dreifach-salpeters. Wismuthoxyds durch Wasser hat H. Becker (4) ausführlich untersucht. Nach ihm scheidet sich bei der Zersetzung desselben — mag es im trocknen Zustand oder in der sauersten Lösung angewandt werden — durch kaltes Wasser zunächst einfach-saures Salz, $BiO_3, NO_5 + 2 HO$, ab, zuerst als käsiger Niederschlag, welcher sich jedoch bald in zarte perlmutterglänzende, unter dem Mikroscop als längliche Tafeln erscheinende, Schüppchen verwandelt; schon bei gelinder Wärme verliert dieses Salz einen Theil seines Wassers, und bei 100° getrocknet enthält es nur die Hälfte von dem oben angegebenen Wassergehalt. Frisch gefällt und noch feucht löst es sich ziemlich in Wasser, namentlich in salpetersäurehaltigem; ein gewisser Gehalt des Wassers an dreifach-salpeters. Wismuthoxyd hebt aber diese Löslich-

(1) Compt. rend. XXVII, 268; ausführlicher J. pharm. [3] XV, 25. — (2) Chem. Soc. Mem. III, 480; J. pr. Chem. XLIV, 179; Arch. Pharm. [2] LVII, 40. — (3) J. pr. Chem. XLV, 102. — (4) Arch. Pharm. [2] LV; 31. 129; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 282.

keit auf. Doch hält es sich nicht lange in Auflösung, sondern zerfällt je nach der vorhandenen Menge freier Säure oder der Temperatur mehr oder weniger schnell in dreifach-saures Salz, freie Salpetersäure und basischere Producte. — Ist das Auflösungswasser sauer und kalt, so setzen sich bald kleine glänzende Prismen, $5 BiO_3$, $4 NO_5 + 9 HO$, ab, das eigentliche *Magisterium bismuthi*; es kann diese Verbindung auch bei dem Auswaschen des mit Wismuthlösung und kaltem Wasser gebildeten Niederschlags entstehen und sich diesem zumengen. Rathsam ist es zur Darstellung des *Magisterium bismuthi*, den mit Wismuthlösung und Wasser gebildeten Niederschlag nicht auf dem Filter zu waschen, sondern in dem Präcipitirgefäfs, nach Entfernung der sauren Flüssigkeit, mit Wasser zu übergiefsen und die Umsetzung abzuwarten. Kaltes Wasser löst das *Magisterium* nicht merklich und zersetzt es nur sehr langsam; heifses Wasser nimmt aus ihm neutrales Salz und freie Säure auf, und verwandelt es, namentlich bei fortgesetztem Sieden, in ein schmutzig weifses, schweres, unter dem Mikroscop amorph erscheinendes Pulver, in welchem 1 bis 2 pC. Salpetersäure gefunden wurden. — Concentrirte Wismuthlösung bei starker Hitze verdampft giebt zuweilen weifse krystallinische Rinden, die unter dem Mikroscop dicke sechsseitige Tafeln zeigen; ihre Zusammensetzung ergab sich $5 BiO_3$, $4 NO_5 + 12 HO$; kaltes salpetersäurehaltiges Wasser verändert dieses Salz nicht, heifses verwandelt es in Nadeln und Prismen, wahrscheinlich in das eben besprochene eigentliche *Magisterium;* mit reinem Wasser zerfällt es zu milchiger Suspension, wie das einfach-saure Salz. — Wenn salpetersäurehaltiges heifses Wasser auf einfach-salpeters. Wismuthoxyd einwirkt, oder krystallisirtes dreifach-saures Salz oder eine saure Wismuthlösung mit heifsem Wasser gemischt wird, oder ein mit kaltem Wasser gebildeter Niederschlag mit der sauren Flüssigkeit erhitzt oder in erhitztes saures Wasser gethan wird, so bildet sich $6 BiO_3 + 5 NO_5 + 9 HO$ in Form von

Salpeters. Wismuthoxyd.

Salpeters. Wismuthoxyd. kleinen kurzen Prismen. Wasser löst es nicht, sondern zersetzt es allmälig, doch schneller als das *Magisterium bismuthi*; auf dem Filter mit Wasser gewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt, zeigt es sich in einen aus gröfseren Prismen bestehenden Rückstand 4 BiO_3, 3 NO_5 + 9 HO verwandelt. — Wird das einfach-saure Salz mit vielem reinen Wasser behandelt, so giebt es eine fast ganz klare Auflösung, die sich aber schnell in eine milchige Suspension verwandelt, aus welcher sich langsam ein sehr zartes weifses Pulver, 5 BiO_3, 3 NO_5 + 8 HO, absetzt. — Ausführlich handelt Becker noch über die in der Praxis vortheilhafteste Darstellung des *Magisterium bismuthi*.

Auf Farbenveränderungen, welche bei der Zersetzung des krystallisirten dreifach-salpeters. Wismuthoxyds durch Hitze sich zeigen, machte Diesel (1) aufmerksam.

Zink. Nicklès (2) giebt an, an Zink, welches nach Jacquelain's Methode (durch Destillation in Wasserstoffgas) dargestellt war, deutliche Pentagonaldodekaëder wahrgenommen zu haben. Da Nöggerath früher für das Zink hexagonale Krystallform nachgewiesen hat, so hält Nicklès dieses Metall für dimorph.

Zinkoxyd. Das spec. Gew. des reinen krystallisirten Zinkoxyds hat Brooks (3) zu 5,61 bis 5,66 bestimmt. — Krystallinisches Zinkoxyd, welches sich in einer irdenen zur Zinkdestillation dienenden Retorte angesetzt hatte, untersuchten W. und T. Herapath (4). Es bildete spiefsförmige Aggregate kleiner, glänzender, durchsichtiger, anscheinend rechtwinklig prismatischer Krystalle vom spec. Gew. 5,53, aus welchen Säuren ohne Aufbrausen 88,5 bis 92 pC. Zinkoxyd auszog, mit Hinterlassung eines krystallinischen Rückstands von der Zusammensetzung SnO_2, ZnO.

(1) Arch. Pharm. [2] LIII, 296. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXII, 37; J. pharm. [3] XIII, 18; Pogg. Ann. LXXIV, 442. — (3) Pogg. Ann. LXXIV, 439. — (4) Chem. Soc. Qu. J. I, 42; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 733.

Nicklès (1) fand das Zinkoxydhydrat, dessen Formel ZnO, HO er bestätigte, gerade rhombisch krystallisirt: $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \bar{P} \infty$; den Winkel von ∞P im makrodiagonalen Hauptschnitt 62° 20′, den von $\bar{P} \infty$ in demselben 120° 41′; das spec. Gew. 2,677. Zinkoxydhydrat.

Die Niederschläge durch Schwefelwasserstoff in concentrirten und nicht hinreichend angesäuerten Zinkoxydlösungen hat Riegel (2) untersucht. Zinkoxyd-Salze.

Nach Lefort (3) hat der aus Zinklösung mit kohlens. Kali oder Natron kochend gefällte Niederschlag (wie getrocknet?) die Zusammensetzung $8 ZnO, 3 CO_2 + 6 HO$, der mit zweifach-kohlens. Kali oder Natron kalt gefällte $3 ZnO, CO_2 + 6 HO$. Kohlensaures Zinkoxyd.

Die Krystalle des schwefels. Zinkoxyd-Natrons sind nach Miller (4) monoklinometrisch: $\infty P . 0P . \infty P2 . + P \infty . - P$, zu welcher Combination noch ein klinodiagonales Doma kommt. Orthod. zur Klinod. zur Hauptaxe = 0,744 : 1 : 0,529; der Winkel der beiden letztern = 79°38′; $\infty P : \infty P$ im orthod. Hauptschnitt = 105°48′, $\infty P2 : \infty P2$ = 66°56′, $+ P\infty : 0P$ = 150°6′. Schwefels. Zinkoxyd-Natron.

Metallisches Zink bildet nach Wöhler (5) mit einer concentrirten Lösung seleniger Säure, ohne das Wasser zu zersetzen, Selenzink, freies Selen und vierfach-selenigs. Zinkoxyd $ZnO, 4 SeO_2 + 3 HO$, welches aus der abfiltrirten Flüssigkeit sehr langsam krystallisirt, wenn diese bei sehr gelinder Wärme abgedampft und dann (denn concentrirter zersetzt sie sich in der Wärme) der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Es bildet grofse gelbe Krystalle, schiefe rhomboidische Säulen; es ist luftbeständig, in Wasser zu saurer Flüssigkeit leicht löslich, welche beim Erhitzen in Selenigsaures Zinkoxyd.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXII, 31; J. pharm. [3] XII, 406; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 58. — (2) Arch. Pharm. [2] LVI, 154. — (3) J. pharm. [3] XI, 329; J. pr. Chem. XLI, 126; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 446. — (4) Chem. Soc. Mem. III, 391; Phil. Mag. [3] XXXI, 540. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 279; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 46.

selenige Säure und sich abscheidendes einfach-selenigs. Zinkoxyd zersetzt wird.

Salpeters. Zinkoxyd.

Gerhardt (1) giebt an, basisch salpeters. Zinkoxyd in prismatischen Nadeln und mit der Zusammensetzung 4 ZnO, $NO_5 + 3$ HO erhalten zu haben.

Cadmium. Cadmiumoxydhydrat.

Nicklès (2) stellte krystallisirtes Cadmiumoxydhydrat dar durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Cadmium, welches mit Eisen in Berührung war, und fand die Zusammensetzung annähernd CdO, HO.

Kohlensaures Cadmiumoxyd.

Nach Lefort (3) ist der aus Cadmiumlösung durch kohlens. Alkali gefällte Niederschlag 2 (CdO, CO_2) + HO, und entweicht das Wasser erst zwischen 80 und 120°.

Schwefels. Cadmiumoxyd.

Kühn (4) berichtet, dafs bei dem Abdampfen einer Lösung von schwefels. Cadmiumoxyd, welche überschüssige Schwefelsäure enthielt, feste Krusten undeutlicher Krystalle von CdO, SO_3 + HO sich abschieden; dafs das basische Salz 2 CdO, SO_3 + HO erhalten wurde, indem von einer Auflösung von schwefels. Cadmiumoxyd 1 Drittheil genau durch Aetzkali zersetzt und mit dem Rest der Lösung anhaltend gekocht wurde.

Zinn. Zinnoxydulsalze.

Bouquet (5) hat mehrere Zinnoxydulsalze untersucht. — *Schwefels. Zinnoxydul*, SnO, SO_3, krystallisirt in Blättchen aus einer heifs gesättigten Auflösung von frisch gefälltem Zinnoxydul in verdünnter Schwefelsäure. Es ist sehr löslich in Wasser; die Lösung trübt sich bald unter Absatz eines basischen Salzes, welches einige Tropfen Schwefelsäure wieder lösen. Beim Glühen hinterläfst es Zinnoxyd; mit schwefels. Kali oder Ammoniak vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen. — *Unterschwefels. Zinnoxydul* liefs sich nur in Auflösung erhalten; bei der Concentrirung im luftleeren

(1) J. pharm. [3] XII, 61. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXII, 31; J. pharm. [3] XII, 406; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 60. — (3) Compt. rend. XXVII, 268; ausführlicher J. pharm. [3] XV, 20. — (4) Arch. Pharm. [2] L, 286; Pharm. Centr. 1847, 595. — (5) Aus dem Recueil des travaux de la société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques, Janvier 1847, 3, im J. pharm. [3] XI, 459; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 278.

Raum schied sich Einfach-Schwefelzinn aus. — *Weins. Zinnoxydul*, 2 SnO, $C_8H_4O_{10}$, wird leicht erhalten durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Zinnoxydul in Essigsäure zu einer kochenden Lösung von Weinsäure, bis Krystallisation beginnt; die Krystalle scheinen rectanguläre Prismen zu sein, sie werden von Wasser gelöst und selbst beim Kochen nicht zersetzt; die Lösung wird durch Ammoniak nicht gefällt. — Zinnoxydul giebt auch mit saurem weins. Kali oder Ammoniak krystallisirbare Verbindungen. — *Oxals. Zinnoxydul*, SnO, C_2O_3, wird ebenso erhalten; es bildet glänzende Nadeln, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, von kochendem theilweise zersetzt werden. Dieses Salz löst sich in einfach-oxals. Alkali unter Bildung von Verbindungen, welche auch durch Behandlung von zweifach-oxals. Alkali mit Zinnoxydulhydrat entstehen. Das Kalidoppelsalz, SnO, C_2O_3 + KO, C_2O_3 + HO, bildet grofse, anscheinend dem rhombischen System angehörige Krystalle. Das Ammoniakdoppelsalz ist damit isomorph; erhitzt schmilzt es und detonirt dann. Das Natrondoppelsalz ist wasserfrei und krystallisirbar. Diese Doppelsalze lösen sich in kaltem Wasser; die Lösungen werden nach einiger Zeit, oder sogleich bei dem Kochen, trübe. Bouquet kündigt noch an, das citrons., phosphors. und bors. Zinnoxydul dargestellt zu haben; das essigs. konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Zinnoxydulsalze.

Nöllner (1) empfiehlt zur Darstellung des Zinnsalzes (gewässerten Zinnchlorürs), die Salzsäure, wie sie sich aus den Retorten entwickelt, sogleich auf granulirtes Zinn, welches in Vorlagen von Steingut eingefüllt ist, einwirken zu lassen, und die aus den Vorlagen abfliesende concentrirte Zinnsalzlösung in zinnernen Pfannen unter Zusatz von granulirtem Zinn einzudampfen. Zinnchlorür.

R. E. Brown (2) hat gefunden, dafs bei dem Kochen des Indigos mit Natronlauge und metallischem Zinn, wobei

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 120; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 870. — (2) Chem. Gaz. 1847, 60.

sich ersterer auflöst, sich zinns. Natron bildet, und da letzteres auch bei dem Kochen von Zinn mit Bleioxyd ur Natronlauge, unter Abscheidung von metallischem Ble entsteht.

Zinnsäure und Metazinnsäure.

Fremy (1) hatte behauptet, dafs die zwei Modificatione des Zinnoxyds, das normale (Zinnsäure, durch Zersetzun des Zinnchlorids zu erhalten) und das anomale (Metazinn säure, aus Zinn durch Salpetersäure sich bildend) ver schiedenes Aequivalentgewicht haben; das des ersteren se durch SnO_2, das des letzteren durch Sn_5O_{10} ausgedrückt Zu diesem Resultat war er gekommen durch Analyse de Verbindungen mit Kali und Natron, welche er durch Ko chen von Metazinnsäure mit Alkali und Niederschlagen mittelst Alkohol erhalten hatte. Er findet jetzt, dafs e damals Gemische von zinns. und metazinns. Alkali untersucht habe, weil bei dem Kochen die metazinns. Salze theilweise in zinns. übergehen. Seine neue Darstellung des metazinns. Kalis besteht darin, Metazinnsäure in kalter verdünnter Kalilauge zu lösen und festes Aetzkali zuzusetzen, wo die Verbindung als weifser körniger Niederschlag sich ausscheidet. Nach dem Trocknen auf einer porösen Porcellanplatte ist dieser Niederschlag harzig und durchscheinend; er ist in Wasser vollständig löslich zu einer alkalischen Flüssigkeit, welche durch Verdampfen nicht zur Krystallisation gebracht werden kann, und auf Zusatz einer Säure einen Niederschlag von (in Salpetersäure unlöslicher) Metazinnsäure giebt. Das metazinns. Kali, mit einem Ueberschufs von Kali erhitzt oder mehrere Tage in der Kälte damit in Berührung gelassen, verwandelt sich in zinns. Kali. Für das bei 130° getrocknete metazinns. Kali fand Fremy die Zusammensetzung $KO, Sn_5O_{10} + 4 HO$. Durch Glühen wird das Salz entwässert und zersetzt; Wasser nimmt aus dem geglühten Salz Kali und nur sehr wenig Metazinnsäure auf; aus 100 Salz bleiben nach dem Glühen und Behandeln mit Wasser

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 393; J. pr. Chem. XLV, 200; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 819.

79 Metazinnsäure ungelöst zurück. — Zinns. Kali verliert durch Erhitzen bis zum Rothglühen seine Löslichkeit in Wasser nicht, und Säuren scheiden noch nachher aus ihm Zinnsäure, welche in Salpetersäure vollkommen löslich ist. Zinnsäure und Metazinnsäure.

Metazinns. Natron stellte Fremy dar durch Einwirkung von concentrirter Natronlauge auf Metazinnsäure. Das Salz ist sehr schwer löslich in Wasser, weifs, körnig, krystallinisch; es zersetzt sich schon durch Erwärmung bis zu 60° (in Auflösung bei dem Kochen) in Metazinnsäure und Natron. Nach approximativen Analysen enthält das Salz auf NaO, Sn_5O_{10} 4 Atome Wasser.

Für die Zusammensetzung des bei gewöhnlicher Temperatur in wasserfreier Luft getrockneten (in Ammoniak ganz unlöslichen) Metazinnsäurehydrats ergaben Fremy's Analysen $Sn_5O_{10} + 10\,HO$; im luftleeren Raum wird es zu $Sn_5O_{10} + 5\,HO$, mehrere Stunden bei 180° getrocknet zu $Sn_5O_{10} + 4\,HO$, bei 160° getrocknet zu $Sn_5O_{10} + 3\,HO$. Am beständigsten sei das Hydrat $Sn_5O_{10} + 5\,HO$; die oben genannten Kali- und Natronsalze entstehen durch Eintritt von 1 At. Alkali an die Stelle von 1 At. Wasser in ihm. (Dieselbe procentische Zusammensetzung wie dieses Hydrat hat das im luftleeren Raum getrocknete der Zinnsäure, für welches Fremy SnO_2, HO ermittelte.) Wenn eins der vorhergehenden Metazinnsäurehydrate in Alkali gelöst und mit einer Säure gefällt wird, so erhält man Metazinnsäure, die in Salpetersäure unlöslich ist, aber die besondere Eigenschaft hat, sich in Ammoniak zu lösen.

H. Rose (1) hat gleichfalls die Unterschiede der beiden Modificationen von Zinnsäure untersucht. Oxyd *a* nennt er die Modification, welche Fremy als Zinnsäure bezeichnet, und die aus einer Lösung von Zinnchlorid oder Zinnchloridhydrat (wofür Rose wie vor ihm Lewy $SnCl_2 + 5\,HO$ fand) durch Ammoniak gefällt wird; Oxyd *b* die aus Zinn

(1) Berl. Acad. Ber., Juni 1848; Pogg. Ann. LXXV, 1; J. pr. Chem. XLV, 76; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 272; Instit. 1848, 400; Pharm. Centr. 1848, 673; Chem. Gaz. 1848, 377.

Zinnsäure und Metazinnsäure.

mit Salpetersäure entstehende, Fremy's Metazinnsäure. Die hauptsächlichsten Unterschiede sind nach Rose folgende.

Das Oxyd *a* löst sich in der Kälte in Salzsäure, auch in concentrirter; das Oxyd *b* löst sich selbst in der Hitze nicht in Salzsäure, wohl aber nach dem Erhitzen mit der Säure auf Zusatz von Wasser.

Die Lösung von Zinnchlorid oder Zinnchloridhydrat (also von Oxyd *a*) giebt mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Arsensäure selbst nach längerer Zeit keinen Niederschlag. Mit Phosphorsäure (solche ist stets gemeint, welche mit Silbersalzen gelben Niederschlag giebt) erstarrt sie nach einigen Tagen zu farbloser Gallerte. Eine Lösung von arseniger Säure giebt damit nach längerer Zeit eine bedeutende Fällung. Nur bei Verdünnung von Zinnchlorid mit einer aufserordentlich grofsen Menge Wasser bringt verdünnte Schwefelsäure einen Niederschlag hervor, welcher sich auf Zusatz von Salzsäure sogleich wieder löst.

In der salzsauren, selbst mit viel Salzsäure versetzten, Lösung von Oxyd *b* bringt verdünnte Schwefelsäure einen starken Niederschlag hervor; er besteht aus Zinnoxyd und Schwefelsäure, welche letztere durch warmes Wasser vollständig ausgezogen werden kann, wo Oxyd *b* mit seinen ursprünglichen Eigenschaften zurückbleibt. Jener Niederschlag löst sich mit Salzsäure oder Salpetersäure erhitzt auf Zusatz von Wasser auf; in der Lösung entsteht nach einiger Zeit von selbst eine starke Fällung. — Die Auflösung von Oxyd *b* in möglichst wenig Salzsäure giebt mit Phosphorsäure keinen, mit Arsensäure nach 12 Stunden einen starken weifsen Niederschlag.

Beide Modificationen, *a* und *b*, werden aus ihren mit Wasser gehörig verdünnten Lösungen in Säuren, namentlich Salzsäure, durch Kochen gefällt, und das Zinnoxyd vollständig abgeschieden, um so schneller, je weniger freie Säure vorhanden ist. Es schlägt sich hierbei, wie auch bei der Fällung einer Zinnoxydlösung durch Ammoniak,

immer Oxyd von der Modification und den Eigenschaften nieder, wie das war, was zur Bereitung der Lösung gedient hatte. Zinnsäure und Metazinnsäure.

Zusatz von Weinsäure zu der salzs. Lösung des Oxyds *a* verhindert die Fällung durch Ammoniak; für Oxyd *b* ist dies nicht der Fall. — Salpeters. Silberoxyd, im Ueberschufs zu einer Lösung von Oxyd *a* oder *b* gesetzt, giebt einen Niederschlag. War in der Lösung Oxyd *a*, so löst sich dieser in überschüssigem Ammoniak vollständig auf; war in der Lösung Oxyd *b*, so löst Ammoniak nur das Chlorsilber, mit Zurücklassung von Zinnoxyd.

Galläpfelaufgufs giebt mit der salzs. Lösung von Oxyd *a* keinen, mit der von Oxyd *b* nach einigen Stunden einen weifslich gelben Niederschlag.

Kohlens. Kali bringt in Zinnchloridlösung (Oxyd *a*) unter Aufbrausen einen starken voluminösen Niederschlag hervor, welcher sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels vollständig löst. In der salzs. Auflösung von Oxyd *b* bringt kohlens. Kali auch einen Niederschlag hervor, welcher aber in einem Ueberschufs des Fällungsmittels sich nicht löst.

Beide Modificationen, *a* und *b*, sind in Lösungen von Kali- und Natronhydrat löslich; die frisch bereiteten Auflösungen enthalten jede Modification in ihrem eigenthümlichen Zustand. Die Lösung des Oxyds *b* in Kali wird durch Zusatz von mehr Kali gefällt; der Niederschlag verschwindet auf Zusatz von Wasser. Weber fand ihn, bei 100° getrocknet, zusammengesetzt : $KO, Sn_7O_{14} + 3 HO$.

Zinnchloridlösung, welche vor 6 Jahren bereitet war, zeigte die Reactionen einer Lösung von Oxyd *b*; in solcher, die vor 2 Jahren bereitet war, war die Umänderung noch nicht vollständig eingetreten.

Wird die Zinnchloridlösung mit soviel Salzsäure versetzt, dafs bei dem Kochen keine Fällung eintritt, und sie dann längere Zeit gekocht, so zeigt sie die Reactionen der Lösung von Oxyd *b*; ebenso Zinnchloridlösung mit Kali bis zu klarer Lösung versetzt nach längerem Stehen.

Wahrscheinlich giebt es noch andere Modificationen als *a* und *b*; als eine besondere betrachtet Rose den Zinnstein und das geglühte Zinnoxyd, mit welcher die durch Glühen des Zinnoxyds mit kohlens. Alkalien sich bildende identisch sein dürfte. Er ist übrigens nicht geneigt, die Verschiedenheit der Oxyde *a* und *b* von einer verschiedenen Sättigungscapacität derselben als Säuren abzuleiten.

Blei. Lefort (1) giebt an, dafs der aus Bleilösung mit kohlens. Alkali in der Hitze entstehende Niederschlag nach der Formel 3 PbO, 2 CO_2, HO zusammengesetzt sei; nur bei Fällung in der Kälte erhalte man PbO, CO_2.

Nach Kühn (2) ist der Niederschlag aus drittel-essigs. Bleioxyd durch Jodkalium nicht PbJ + 2 PbO (wie Denot angab), sondern PbJ + PbO + HO. Mit kochend heifser Auflösung von Jodblei gab überschüssiges Ammoniak einen weifsen Niederschlag, der bei gelinder Erhitzung gelb wurde, und annähernd die Zusammensetzung PbJ + 3 PbO + HO zeigte. — Nach demselben (3) wird frisch gefälltes schwefels. Bleioxyd mit Ammoniak digerirt zu 2 PbO, SO_3.

Eisen. Nach Sandrock (4) wird bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Gufseisen Nichts hervorgebracht, was als organische Verbindung zu bezeichnen wäre; von flüchtigen Substanzen entwickle sich Wasserstoff, Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure; aus dem graphitartigen Rückstand ziehe Kalilauge nicht einen humusartigen Körper aus, sondern hauptsächlich Eisenoxyd und Kieselerde, welches erstere durch Vermittlung der letztern in Kali löslich sei.

Davon, dafs Eisen sich unter dem Einflufs von Salzlösungen und namentlich von Urin unter Volumvergröfserung rasch oxydirt, hat sich auch Persoz (5) durch eigne Beobachtungen überzeugt.

(1) Compt. rend. XXVII, 268; ausführlicher J. pharm. [3] XV, 26. — (2) Arch. Pharm. [2] L, 281; Pharm. Centr. 1847, 593. — (3) Arch. Pharm. [2] L, 284; Pharm. Centr. 1848, 595. — (4) Arch. Pharm. [2] LIV, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 456. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 506; J. pharm. [3] XV, 105.

Glasson (1) fand, dafs Spatheisenstein, bei Luftabschlufs geglüht, Kohlensäure und Kohlenoxyd annähernd in dem Volumverhältnifs 5 : 1 giebt, und das zurückbleibende Eisenoxydoxydul nach der Formel $Fe_2O_3 + 4\ FeO$ zusammengesetzt ist. Kohlens. Eisenoxydul.

Das spec. Gewicht des künstlichen Eisenoxyds ist durch H. Rose bestimmt worden. Ueber der Spirituslampe geglüht zeigte es 5,17, im Kohlenfeuer geglüht 5,04. Im Porcellanofen schmolz es, hatte sich aber theilweise in Oxydul verwandelt. G. Rose fand für das natürliche (den Eisenglanz) 5,19 bis 5,23 (2). Eisenoxyd.

An eisernen Nägeln, welche sich in einem Straufsenmagen gefunden hatten, und theilweise in schwarze thierische Materie eingeschlossen waren, zeigten sich nach mehrtägiger Einwirkung der Luft blaue Flecken, welche Schlofsberger (3) als auf Bildung von drittel-phosphors. Eisenoxydul (Vivianit) beruhend erkannte. — Vorkommen von krystallisirtem Vivianit in einem Röhrenknochen aus dem Scelett eines verunglückten Bergmanns, welches in einem alten Baue in Tarnowitz gefunden wurde, ist durch Haidinger (4) bekannt geworden. Phosphors. Eisenoxydul.

Nach Wittstein (5) ist der Niederschlag, welcher sich aus Eisenvitriollösung an der Luft absetzt, bei 100° getrocknet, $2\ Fe_2O_3,\ 3\ SO_3 + 8\ HO$ (die früher nach Berzelius dafür angenommene Formel war $2\ Fe_2O_3,\ SO_3 + 6\ HO$). Schwefels. Eisenoxyd.

Jacquelain (6) hat die Existenz von drei bisher unbekannten Verbindungen von Schwefelsäure und Eisenoxyd angekündigt; ihre Zusammensetzung sei $Fe_2O_3,\ 3\ SO_3 + 10\ HO$ (das wäre doch eine bekannte Zusammensetzung,

(1) Ann. Ch. Pharm. LXII, 89; im Ausz. J. pr. Chem. XLIV, 119; Pharm. Centr. 1847, 606. — (2) Pogg. Ann. LXXIV, 440; J. pr. Chem. XLIV, 280; Pharm. Centr. 1848, 488; Berl. Acad. Ber., April 1848; Instit. 1848, 869. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXII, 382. — (4) Ber. der Freunde der Naturwissensch. in Wien, IV; J. pr. Chem. XLIV, 181. — (5) Repert. Pharm. [3] I, 185; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 206. — (6) Compt. rend. XXIV, 441.

die des Coquimbits), Fe_2O_3, 4 SO_3, 12 HO, und 5 Fe_2O_3, 32 SO_3, 36 HO. Nähere Angaben fehlen bis jetzt.

Nickel. Nickeloxydul. Das spec. Gew. des krystallisirten Nickeloxyduls, welches Genth früher zu 5,745 angegeben hatte, ist von ihm später genauer zu 6,605 bestimmt worden (1).

Kohlens. Nickeloxydul. Nach Lefort (2) giebt eine Nickellösung mit einfach-kohlens. Alkali in der Kälte einen apfelgrünen Niederschlag, 5 NiO, 2 CO_2 + 8 HO; mit zweifach-kohlens. Alkali einen ähnlich gefärbten, 3 NiO, 2 CO_2 + 6 HO; mit einfach-kohlens. Alkali bei der Siedhitze einen grasgrünen Niederschlag, 5 NiO, CO_2 + 5 HO, in welchen sich auch die beiden vorhergehenden bei dem Kochen verwandeln.

Kupfer. Hinsichtlich der Verbreitung des Kupfers, namentlich des Gehalts von Mineralwassern an demselben, vergl. den Bericht über Mineralwasseranalysen.

Kupferoxydulhydrat. Nach Fremy (3) löst sich das gelbe Kupferoxydulhydrat, welches durch Zersetzung des in Salzsäure gelösten Kupferchlorürs mittelst kohlens. Kali oder Natron erhalten wird, in allen, selbst den schwächsten, Säuren, unter Bildung von Oxydulsalz; sobald es wasserfrei ist, was nach Fremy selbst in Wasser unter noch nicht genau ermittelten Umständen eintreten kann, verliert es diese basische Eigenschaft und wird von Säuren zersetzt. — Nach demselben (4) ist das Kupferoxydhydrat, aus der schwefels. Lösung in der Kälte durch einen grofsen Ueberschufs an Kali gefällt und im luftleeren Raum getrocknet, zusammengesetzt nach der Formel CuO + 2 HO.

Kupferoxydhydrat.

Salpeters. Kupferoxyd. Gladstone (5) hat gefunden, dafs das (bei 20°) prismatisch krystallisirte einfach-salpeters. Kupferoxyd 3 Atome Wasser, wie Graham angegeben, und nicht 4 (wie Gerhardt angab) enthält. Für das durch Erhitzen des vorigen

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 439. — (2) Compt. rend. XXVII, 268; ausführlicher J. pharm. [3] XV, 21. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 391; J. pr. Chem. XLV, 198. — (4) An. ch. phys. [3] XXIII, 388; J. pr. Chem. XLV, 195. — (5) Chem. Soc. Mem. III, 480; J. pr. Chem. XLIV, 179; Arch. Pharm. [2] LVII, 40.

dargestellte basische Salz fand er 4 CuO, $NO_5 + 3$ HO, mit Gerhardt's Angabe übereinstimmend. Dasselbe Resultat erhielt Kühn (1) auch für das Salz, welches durch unvollkommene Fällung des neutralen Salzes mit Ammoniak in der Kälte dargestellt war.

Gemischte Vitriole.

Lefort (2) hat gemischte Vitriole untersucht; von der Zusammensetzung CuO, $SO_3 + 3$ (FeO, SO_3) + 28 HO und CuO, $SO_3 + 3$ (ZnO, SO_3) + 28 HO. Nicklès (3) hat ihre Krystallform bestimmt, und die bekannte Thatsache constatirt, dafs sie die des Eisenvitriols, aber mit sehr einfachen Combinationen, ist.

Quecksilber.

Svanberg (4) hat mehrere Methoden vergeblich versucht, das Atomgewicht des Quecksilbers neu zu bestimmen; specieller theilte er nur die Resultate mit, welche er durch Zerlegung von Quecksilberchlorid durch Kalk in der Hitze und in einem Strom von Wasserstoff erhielt, wobei bestimmt wurde, wieviel Quecksilber aus einer gewogenen Menge Chlorid erhalten wird. Er fand das Atomgewicht des Quecksilbers auf diese Art zu 99,79, 99,86 und 99,94, und ist der Ansicht, dafs diese Versuche mindestens zeigen, das Atomgewicht des Quecksilbers dürfe nicht kleiner angenommen werden (Erdmann und Marchand hatten es zu 100,07 bestimmt).

Das spec. Gewicht des reinen Quecksilbers bei 0° gegen das des Wassers bei 4° als Einheit fand H. Kopp (5) = 13,595, übereinstimmend mit Regnault (6), welcher dieses Verhältnifs = 13,596 gefunden hatte.

Quecksilberverbindungen.

Für eine grofse Anzahl von Quecksilberverbindungen hat Laurent (7) die Formeln zusammengestellt, welche

(1) Arch. Pharm. [2] L, 283; Pharm. Centr. 1847, 594. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 95; Compt. rend. XXVI, 185; J. pharm. [3] XIV, 15; J. pr. Chem. XLV, 106; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 253. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 104; J. pr. Chem. XLV, 113. — (4) Aus den Abhandl. der Stockholmer Acad. für 1845 im J. pr. Chem. XLV, 468; im Ausz. Chem. Gaz. 1849, 135. — (5) Pogg. Ann. LXXII, 18. — (6) Ann. ch. phys. [3] XIV, 236; Relation etc. (vgl. S. 70), 158; Pogg. Ann. LXXIV, 210. — (7) Compt. rend. XXIV, 222.

Quecksilberverbindungen.

nach seiner Betrachtungsweise jenen zukommen. Wir können die Zusammenstellung hier nicht vollständig wiedergeben, und begnügen uns mit der Angabe des Princips, auf welchem sie beruht. Die Quecksilberverbindungen werden betrachtet als bekanntere einfachere Verbindungen, Kalium- oder Ammoniumverbindungen z. B., in welchen bestimmte Atome durch Quecksilber ersetzt sind. Das Quecksilber könne mit zwei verschiedenen Atomgewichten, gleichsam wie zwei verschiedene Metalle, in Verbindungen eingehen; mit dem Atomgewicht 100 als *Mercuricum*, mit dem Atomgewicht 200 als *Mercurosum*. Eine einfachere Ammoniumverbindung könne den Typus vieler Quecksilberverbindungen repräsentiren, wenn man sich in dem Ammonium 1 (manchmal auch 1½), 2, 3 oder 4 At. Wasserstoff durch ebensoviel Quecksilber als *Mercuricum* oder *Mercurosum*, und den Stickstoff durch Phosphor oder Arsenik ersetzt denke. 1 At. Quecksilber könne aber auch 1 At. Ammonium ersetzen. (Sollte nicht auch hiernach Ammonium den Wasserstoff im Ammonium ersetzen, und sonach das Ganze dem Theil gewissermafsen im chemischen Sinn gleich sein können?)

Verhalten von Zink gegen Quecksilberlösungen.

H. Rose (2) hat Untersuchungen angestellt über das Verhalten des metallischen Zinks gegen Quecksilberauflösungen. Zink fällt das Quecksilber vollständig aus der schwefels. und salpeters. Lösung des Quecksilberoxyds, nachdem durch Schwefelsäure oder Salpetersäure die Fällung basischer Salze verhindert worden ist; das Zink verbindet sich dabei nicht mit dem Quecksilber. Ebenso verhält sich Zink gegen eine Auflösung von Quecksilberchlorid. Ist aber letztere mit Salzsäure versetzt, so amalgamirt sich das Zink schnell, und das Quecksilber wird erst nach längerer Zeit vollständig gefällt, und dann mit Zink verbunden. Die Einwirkung von Salzsäure auf Zink wird sogleich unterbrochen, und das Zink amalgamirt, wenn man Quecksilberchlorid-

(1) Pogg. Ann. LXX, 311; im Ausz. Berl. Acad. Ber., Januar 1847; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 273; J. pr. Chem. XL, 308; Pharm. Centr. 1847, 341; Phil. Mag. [3] XXX, 290.

lösung zusetzt. Aehnlich wie der Zusatz von Salzsäure zu Quecksilberchloridlösung wirkt auch der von verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure. — Quecksilberchlorür, selbst frisch gefälltes, und schwefels. Quecksilberoxydul werden durch Zink bei Gegenwart von Wasser nicht zerlegt, während dieses Metall aus einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul das Quecksilber vollständig abscheidet.

Salpeters. Quecksilberoxydul.

Gerhardt (1) hat die salpeters. Verbindungen des Quecksilbers untersucht. Untersalpetersaure Dämpfe bilden nach ihm mit Quecksilber salpeters. Quecksilberoxydul, unter Entwickelung von Stickoxyd. Wird dieses Salz mit wenig Wasser angerührt und zum Kochen erhitzt, so bilden sich bei dem Erkalten kleine, sehr glänzende, schiefe rhombische Prismen von $2\ Hg_2O, NO_5 + HO$. Für das krystallisirte einfach-salpeters. Quecksilberoxydul fand er die Formel $Hg_2O, NO_5 + 2\ HO$ bestätigt; mit wenig Wasser erhitzt oder in Salpetersäure gelöst und anhaltend, unter Ersetzung der verdampfenden Säure durch Wasser, gekocht giebt es das eben erwähnte basische Salz, $2\ Hg_2O, NO_5 + HO$; mit vielem Wasser gekocht ein gelbes und unlösliches Salz, wahrscheinlich $3\ Hg_2O, NO_5$. Das krystallisirte einfach-salpeters. Oxydulsalz giebt bei dem Erhitzen ein gelbes Salz, welches basisch salpeters. Quecksilberoxydul-oxyd und identisch mit dem von Brooks beschriebenen, $Hg_2O, 2\ HgO, NO_5$, ist. — Das von Kane angenommene Salz $6\ HgO, NO_5$ existire nicht.

Quecksilberjodid.

Nach Mohr (2) vereinigen sich gleiche Aequivalentgewichte Jod und Quecksilber bei dem Zusammenreiben unter Befeuchtung mit Weingeist nicht vollständig zu rothem Quecksilberjodid, sondern die entstehende Masse enthält freies Jod, welches bei dem Trocknen im Wasserbade entweicht, und Quecksilberjodür, welches sich bei der Sublimation in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber umsetzt.

(1) Compt. rend. XXVI, 432; J. pharm. [3] XIII, 465; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 398. — (2) Arch. Pharm. [2] LV, 29; Pharm. Centr. 1848, 719.

Zersetzungen des Quecksilberchlorürs.

Nach A. Vogel dem jüngern (1) wird Quecksilberchlorür bei Erwärmen mit Wasser und mit kohlens. Kalk (ebenso wie mit kohlens. Magnesia) zu Quecksilberoxydul (und Oxyd?) und metallischem Quecksilber zerlegt, unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Chlorcalcium. Kohlens. Baryt und Strontian wirken ebenso, aber schwächer. — Bei dem Kochen von Quecksilberchlorür mit gepulvertem Gyps bildete sich etwas Chlorcalcium und schwefels. Quecksilberoxyd; Kochen mit Glaubersalz wirkte ähnlich.

Verhalten des Chlorquecksilbers-Amidquecksilbers.

Kosmann (2) hat die Einwirkung mehrerer Säuren und sauren Salze auf das Chlorquecksilber-Amidquecksilber (unschmelzbaren weifsen Präcipitat, $HgCl + HgNH_2$) untersucht. Wasser, mit Schwefelsäure hinreichend angesäuert, um den Präcipitat auflösen zu können, und damit gekocht, gebe bei dem Abdampfen weifse blättrige Krystalle von der Zusammensetzung $2(HgO, SO_3) + NH_4Cl + HgCl$; in der Mutterlauge sei schwefels. Ammoniak und schwefels. Quecksilberoxyd. Den Krystallen entziehe Aether den Gehalt an HgCl; Wasser färbe sie gelb unter Bildung eines basischen schwefels. Salzes. — Mit Salpetersäure stark angesäuertes Wasser wirke in der Kälte nur wenig auf den Präcipitat, in der Wärme löse es ihn auf; die Flüssigkeit gebe bei dem Abdampfen zuerst reichlich weifse blättrige silberglänzende Krystalle $4HgCl + NH_4O, NO_5$, welchen Aether viel Quecksilberchlorid entziehe, und welche sich in Wasser nicht lösen. Bei weiterem Abdampfen der Mutterlauge krystallisiren kleine metallglänzende schiefe Prismen, welche ein Gemenge von wenig Quecksilberchlorid mit vielem salpeters. Quecksilberoxyd-Ammoniak seien. — Gleiche Theile Präcipitat, Chlornatrium und Salzsäure geben mit der 15fachen Menge Wasser erwärmt eine Lösung, aus welcher bei dem Abdampfen zuerst Chlornatrium krystallisire, sodann metallglänzende vierseitige, in Wasser lösliche, Blättchen, $2HgCl + NH_4Cl + 4NaCl$. — Präcipitat mit der doppelten

(1) Repert. Pharm. [3] I, 34. — (2) J. pharm. [3] XIV, 321 J. pr. Chem. XLVI, 81.

Menge zweifach-oxals. Kalis und hinreichend Wasser gekocht, lasse einen unlöslichen Rückstand von oxals. Quecksilberoxydul, und Kohlensäure entwickele sich; aus der Lösung falle bei der directen Einwirkung der Sonnenstrahlen sogleich Quecksilberchlorür nieder. — Präcipitat mit der dreifachen Menge sauren weins. Kalis und hinreichend Wasser gekocht, entwickele Kohlensäure; aus der Lösung krystallisiren beim Abdampfen nach einander verschieden aussehende Salze von nicht genügend ermittelter Zusammensetzung. — Auch bei dem Kochen des Präcipitats mit Essigsäure entwickele sich Kohlensäure, und Quecksilberchlorür scheide sich ab; die Auflösung gebe bei dem Abdampfen gelbe krystallinische Krusten, welche sich am Licht leicht schwärzen und 72,9 pC. Quecksilber und 13,0 Chlor enthalten (sie seien ein *acétate sexbasique de chlorure amido-mercurique* + 12 HO). — Präcipitat mit schwefels. Chinin und sehr verdünnter Schwefelsäure gebe eine Lösung, welche undeutliche Krystalle liefere, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol aus $12\,SO_3 + 6$ Chinin $+ 2\,SO_3 + HgO, NH_4O + ClHg$ bestehen sollen. Verhalten des Chlorquecksilbers-Amidquecksilbers.

Zur Ausscheidung des Silbers im metallischen Zustand aus seinen (blei- oder kupferhaltigen) Lösungen empfahl L. Kessler (1) die Anwendung des essigs. Eisenoxyduls; es bewirkt dieses eine vollständige Fällung des Silbers, was das schwefels. Eisenoxydul nicht thut. Die Auflösung mufs möglichst frei von überschüssiger Säure und stark mit Wasser verdünnt sein. — Nach Mohr (2) bildet sich hierbei, wenn reine Silberlösung in der Kälte gefällt wird, zuerst blendend weifses essigs. Silberoxyd, in welchem bald schwarze Punkte entstehen, von denen aus rasch der Uebergang in metallisches Silber sich verbreitet; aus Lösung, welche Kupfer und freie Salpetersäure enthält, scheidet sich sogleich metallisches Silber ab. Mohr giebt indefs der Fällung durch Silber.

(1) J. pharm. [3] XI, 86; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 413. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 65; Arch. Pharm. [2] LIV, 15; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 478.

Silber. Salzsäure und Reduction des Chlorsilbers mittelst Zink den Vorzug vor allen andern Methoden, Chlorsilber zu reduciren. In Beziehung auf Gregory's Methode, Chlorsilber durch Kochen mit starker Kalilauge in Silberoxyd zu verwandeln, fand er, dafs dabei leicht ein Theil des Chlorsilbers durch Zusammenballen der Zersetzung entgeht, und dafs man noch am sichersten verfährt, wenn man das mit wenig Wasser aufgeschlämmte Chlorsilber zu der bereits kochenden Kalilauge setzt. In Beziehung auf die Levol'sche Methode, Chlorsilber mit Kalilauge und Zucker zu kochen, fand er, dafs die Zersetzung hier vollständig vor sich geht, und das reducirte Silber sich zu dichten Massen zusammenballt, von denen sich die Flüssigkeit leicht abgiefsen läfst.

Nach Malaguti und Durocher (1) haben mehrere Schwefel- und Arsenmetalle das Vermögen, Chlorsilber und Bromsilber (gelöstes schneller, langsamer bei blofser Berührung unter Wasser) zu zersetzen. Sie geben an, es zersetzen :

100 ZnS	3 AgCl;	100 BiS_3	2 AgCl;	100 SnS	½ AgCl;	100 Cu_2S	360 AgCl;
100 CdS	14 „ „	100 PbS	5 „ „	100 SnS_2	30 „ „	100 $SbAs_3$?	120 „ „

100 Arsenkobalt endlich 166 Chlorsilber. Dieselben Verbindungen, als Mineralien aber von verschiedenen Fundorten, zeigten manchmal ein sehr verschiedenes Zersetzungsvermögen. Bromsilber werde durch diese Verbindungen etwas, Jodsilber nicht merklich zersetzt.

Chlorsilber. Pierre (2) hat die Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure genauer bestimmt. Nach ihm braucht 1 Theil Chlorsilber höchstens 200 concentrirter, höchstens 600 mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnter Salzsäure zur Lösung.

Gold. Nach C. T. Jackson (3) erhält man Gold in der Gestalt eines gelben weichen Schwammes, wenn man zu con-

(1) Compt. rend. XXV, 160; Arch. Pharm. [2] LIII, 312; Pharm. Centr. 1848, 364. — (2) Aus Recueil des travaux de la société d'émulation etc. (vergl. S. 486), Avril 1847, 107, im J. pharm. [3] XII, 237. — (3) Sill. Am. J. [2] VI, 187; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 925.

centrirter Goldlösung wenig Oxalsäure, sodann hinlänglich kohlens. Kali um fast alles Gold als Goldoxydkali gelöst zu halten, sodann viel krystallisirte Oxalsäure setzt, und rasch zum Kochen erhitzt.

Goldoxyd.

Als die beste Art, Goldoxyd darzustellen, empfiehlt Figuier (1), Goldchlorid, welches durch wiederholtes Abdampfen von Goldsolution und Wiederauflösen möglichst von überschüssiger Säure befreit ist, in Wasser zu lösen, Kali zuzusetzen bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, Chlorbaryumlösung zuzusetzen, bis der anfänglich gelbe Niederschlag anfängt weifslich zu werden, den ausgewaschenen Niederschlag von Goldoxyd-Baryt mit verdünnter Salpetersäure zu zersetzen (es ist nöthig, einige Minuten zu kochen), und das gewaschene Goldoxyd bei Lichtabschlufs trocknen zu lassen.

Schwefelgold mit Schwefelnatrium und Schwefelkalium.

Yorke (2) hat die Verbindungen von Schwefelgold mit Schwefelnatrium und Schwefelkalium untersucht. In Beziehung auf die Bildung solcher Verbindungen durch Erhitzen von Gold mit Alkali und Schwefel fand er, dafs eine helle Rothglühhitze dazu nothwendig ist; dafs, wenn gleiche Aequivalente Gold und Alkali mit drei oder vier Aequivalenten Schwefel erhitzt werden, etwa die Hälfte des Goldes in eine in Wasser lösliche Verbindung übergeht; dafs, um Gold vollständig in eine solche Verbindung zu bringen, am besten auf 1 Aequivalent Gold 2 Aequivalente Alkali und 8 Aequivalente Schwefel genommen werden. — Bei Anwendung von Natron wurde ein Product erhalten, welches mit Wasser eine gelbe Lösung gab; diese, bei Abschlufs von Sauerstoff filtrirt und im luftleeren Raum über Schwefelsäure concentrirt, gab gelbliche Krystalle, welche durch Umkrystallisiren farblos erhalten wurden. Diese Krystalle gehören dem monoklinometrischen System an; sie bilden sechsseitige Säulen, welche an den Enden durch

(1) J. pharm. [3] XII, 401; J. pr. Chem. XLIV, 187; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 295; Pharm. Centr. 1848, 44. — (2) Chem. Soc. Qu. J. I, 236.

Schwefelgold mit Schwefelnatrium und Schwefelkalium.

4 oder 3 Flächen begrenzt sind. An der Luft färben sie sich schnell braun; bei Erhitzung entweicht Wasser und dann Schwefel. Ihre Zusammensetzung ist AuS, NaS + 8 HO. Die Krystalle sind löslich in Wasser (auch in Weingeist); Säuren bringen in der Lösung einen gelbbraunen Niederschlag hervor, unter Entwicklung von wenig Schwefelwasserstoff; die Zusammensetzung des Niederschlags war wechselnd, zwischen 1 und 2 Aequiv. Schwefel auf 1 Aequiv. Gold. An der Luft wird die Lösung langsam zersetzt und braun gefärbt. Dieselben Krystalle erhielt Yorke bei der Auflösung von Schwefelgold (welches er durch Fällen von Goldchloridlösung durch Schwefelwasserstoff dargestellt und dessen Zusammensetzung nahe zu AuS_2 gefunden hatte) in Einfach-Schwefelnatrium und Krystallisirenlassen. — Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium mit Schwefelgold digerirt löst bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig davon auf; bei dem Erhitzen tritt Reduction des Schwefelgoldes ein. — Einfach-Schwefelkalium giebt mit Einfach-Schwefelgold gleichfalls eine Verbindung, welche indefs nur schwierig krystallisirt und zerfliefslich ist. Ihre Auflösung verhält sich wie die der entsprechenden Natriumverbindung.

Goldhaltiges Glas.

Als die wahrscheinlichste Erklärung dafür, dafs farbloses goldhaltiges Glas bei dem Anwärmen die rubinrothe Farbe annimmt, betrachtet H. Rose (1) die Annahme, es sei in dem farblosen Glase ein Silikat des Goldoxyduls enthalten, welches eine hohe Temperatur zu seiner Bildung erfordere und ohne Zersetzung ertrage; auf eine niedrigere Temperatur erwärmt, scheide sich ein Theil des Goldoxyduls aus und bewirke die Färbung; bei stärkerer Erhitzung werde das ausgeschiedene Goldoxydul reducirt und dadurch das Glas leberbraun und undurchsichtig. Ganz analog verhalte sich das mit Kupferoxydul gefärbte Glas.

(1) Berl. Acad. Ber., October 1847; Pogg. Ann. LXXII, 556; J. pr. Chem. XLIII, 75; Instit. 1848, 188; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 288; Pharm. Centr. 1847, 921.

Platin.

Dafs das Platin viel allgemeiner verbreitet sei, als bisher geglaubt wurde, hat Pettenkofer (1) nachgewiesen; alles Silber, welches nicht direct aus einer Scheidung stamme, habe einen geringen Platingehalt.

J. Hefs (2) empfiehlt die Platinerze in der Art zu behandeln, dafs man sie mit dem 2- bis 3fachen Gewicht an Zink zusammenschmilzt, die entstehende homogene spröde Masse pulvert und siebt, mit verdünnter Schwefelsäure das Zink und den gröfsten Theil des Eisens auszieht, sodann mit Salpetersäure behandelt, welche Eisen, Kupfer, Blei und zuweilen Palladium aufnimmt, endlich mit Königswasser behandelt, welches den Rückstand seiner sehr feinen Zertheilung wegen leicht löst, und nun wie gewöhnlich weiter verfährt.

Blaues Platinoxyd.

Nach Hittorf (3) bildet Platin, als negativer Pol einer galvanischen Kette in geschmolzenes salpeters. Kali tauchend, ein blaues Oxyd; eine blaue Flüssigkeit fliefse fortwährend von dem Platin ab, gehe aber, so wie sie das Metall verlasse, in gelbes und grünes Oxyd über, welche gemengt in dem salpeters. Kali suspendirt bleiben; wenn dieses erkaltet sei und Feuchtigkeit angezogen habe, gehe das grüne Oxyd in das gelbe über. In salpeters. Natron sei die Oxydation schwächer und die blaue Farbe heller und schöner; das blaue Oxyd gehe hier nur in gelbbräunes über.

Zweifach-schwefligsaures Platinoxydul mit schwefligsaurem Kali.

Kaliumplatinchlorid mit einer Lösung von schwefligs. Kali erhitzt giebt nach Claus (4) eine farblos werdende Lösung, aus welcher bei dem Abdampfen sich $3(KO, SO_2) + PtO, 2 SO_2 + 2\frac{1}{2} HO$ als weifser Niederschlag absetzt. Salzsäure verwandelt ihn wieder in Kaliumplatinchlorid.

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 316; Repert. Pharm. [2] XLVII, 72. — (2) Petersb. Acad. Bull. VI, 80; J. pr. Chem. XL, 498; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 267. — (3) Pogg. Ann. LXXII, 481; im Ausz. J. pr. Chem. XLII, 469; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 248; Pharm. Centr. 1848, 23. — (4) Petersb. Acad. Bull. VI, 287; Ann. Ch. Pharm. LXIII, 357; J. pr. Chem. XLII, 363; Pharm. Centr. 1847, 869; J. pharm. [3] XIV, 394.

Salze von Platinbasen und deren Verhalten.

Peyrone hatte in früheren Abhandlungen (1) auf mehrere Verbindungen aufmerksam gemacht, welche mit dem grünen Magnus'schen Salz gleiche Zusammensetzung ($PtClNH_3$) haben, sich aber durch abweichende Eigenschaften auszeichnen. Er hat später (2) untersucht, wie sich diese isomeren Substanzen gegen schwefligs. Ammoniak verschieden verhalten; es sind nur die Resultate, nicht die analytischen Belege dieser Untersuchung bekannt geworden. — Das grüne Magnus'sche Salz, mit gleichviel schwefligs. Ammoniak zum Sieden erhitzt, gebe ein weifses, in Alkohol und kaltem Wasser gar nicht, in kochendem Wasser kaum lösliches Pulver $PtN_2H_7O_2$, $2\ SO_2 + 2\ (PtNH_3O,\ SO_2)$. Bei überschüssigem schwefligs. Ammoniak und längerem Kochen entstehe eine Lösung, aus welcher Alkohol ölartige Tropfen fälle, die sich zu einer klebrigen, nach längerer Berührung mit Alkohol festwerdenden Masse von veränderlicher Zusammensetzung sammeln; aus dem zur Fällung angewandten Alkohol setzen sich bei ruhigem Stehen kleine weifse Flocken eines Körpers $PtN_2H_7O_2, 2\ SO_2 + NH_4O, SO_2$ ab. — Die in orangegelben Octaëdern krystallisirende isomere Modification werde durch schwefligs. Ammoniak leichter angegriffen, und bilde damit zwei weifse Körper; einen weifsen pulverförmigen und in Wasser unlöslichen von der Zusammensetzung, welche für den ersten der aus dem Magnus'schen Salz sich bildenden angegeben wurde; und einen in jedem Verhältnifs in Wasser löslichen, durch Alkohol in Form von ölartigen Tröpfchen fällbaren und dann fest werdenden, von der Zusammensetzung $PtN_2H_7O_2$, $2\ SO_2 + 2\ (NH_4O,\ SO_2)$. — Die direct dargestellte gelbe Modification (in Menge dadurch zu erhalten, dafs man bei 13° Kalilauge in kleinen Portionen zu einer Lösung von mit kohlens. Ammoniak neutralisirtem Platinchlorür giefse) brauche 33 siedendes Wasser zur Lösung; ein Ueberschufs davon mit schwefligs. Ammoniak gehörig gekocht gebe

(1) Ann. Ch. Pharm. LI, 1; LV, 205. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXI, 178; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 411.

Salze von Platinbasen und deren Verhalten.

kleine weifse fettglänzende Nadeln eines Körpers $PtN_2H_7O_2$, $2\,SO_2 + 2\,(NH_4O,\ SO_2) + PtNH_3Cl + HO$. — Die durch Reduction dargestellte gelbe Modification brauche 140 Theile siedenden Wassers zur Lösung; ein Ueberschufs davon gebe mit schwefligs. Ammoniak hinreichend gekocht einen in dünnen durchsichtigen rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper $PtN_2H_7O_2,\ 2\,SO_2 + PtNH_3Cl + 2\,HO$; mit einem Ueberschufs von schwefligs. Ammoniak hingegen das Böckmann'sche Salz $PtN_2H_7O_2,\ 2\,SO_2$. — Die Chlorverbindungen, welche man durch Behandlung dieser isomeren Körper mit Ammoniak erhalte, geben unter dem Einflufs von schwefligs. Ammoniak in der Kälte einen in prismatischen vierseitigen Nadeln krystallisirenden Körper, der durchsichtig, in kaltem Wasser kaum löslich und in dem 190fachen Gewicht kochenden Wassers löslich sei; er habe bei gewöhnlicher Temperatur die Formel $PtNH_3O,\ SO_2 + PtN_2H_6O,\ SO_2 + 2\,HO$. Dieselben Chlorüre verwandeln sich bei dem Kochen unter Verlust von Ammoniak in das Böckmann'sche Salz.

Raewsky (1) hat mehrere Verbindungen untersucht, welche sich von dem grünen Magnus'schen Salze $PtClNH_3$ ableiten. Letzteres erhielt er durch Zusatz von Ammoniak zu der salzs. Lösung von Platinchlorür, je nach der Temperatur und der Concentration der Flüssigkeiten, von verschiedener Farbe, aber immer von derselben Zusammensetzung. — Gros hatte angegeben, Salpetersäure verwandle dieses Salz in der Hitze in metallisches Platin und ein weifses krystallinisches Salz $PtN_2H_6ClO,\ NO_5$. Raewsky hingegen fand, dafs die Abscheidung von Platin etwas zufälliges sei (auf der Anwendung von zu stark erhitztem und theilweise zersetztem Magnus'schen Salze beruhe), und dafs das Gros'sche Salz sich nur bei Einwirkung von

(1) Vollständig Ann. ch. phys. [3] XXII, 278; theilweise im Ausz. Compt. rend. XXIII, 353; XXIV, 1151; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 309; LXVIII, 316; Pharm. Centr. 1847, 686; 1848, 109. Gerhardt's Bemerkungen dazu J. pharm. [3] XIV, 315.

Salze von Platinbasen und deren Verhalten.

wenig Salpetersäure bilde. Bei der Einwirkung überschüssiger Salpetersäure färbe sich das Magnus'sche Salz sogleich braun, und röthliche Dämpfe entwickeln sich. Werde bis zum Aufhören der letztern und zur gänzlichen Umwandlung des Magnus'schen Salzes erhitzt, so setze sich aus der Flüssigkeit bei dem Erkalten ein weifses körniges Salz ab, welches wiederholt in heifsem Wasser aufgelöst und im luftleeren Raum krystallisirt, bei 120° getrocknet, die Zusammensetzung $Pt_2N_4H_{12}ClO_3$, 2 NO_5 besitze. Bei Mischen einer Auflösung dieses Salzes mit dreibasisch-phosphórs. Natron scheide sich (bei Anwendung heifser concentrirter Lösungen sogleich, bei Anwendung kalter verdünnter nach längerer Zeit) nadel- und büschelförmig krystallinisch ein weifses, in kaltem Wasser gar nicht und in heifsem wenig lösliches, Salz aus, bei 100° getrocknet von der Zusammensetzung $Pt_2N_4H_{12}ClO_3$, HO, PO_5; das Wasser entweiche bei 120 bis 150°. Durch Zersetzung des salpeters. Salzes mit einfach-oxals. Ammoniak scheide sich ein weifses krystallinisch-körniges, selbst in heifsem Wasser schwer lösliches Pulver ab, bei 120° getrocknet $Pt_2N_4H_{12}ClO_3$, 2 C_2O_3. Durch Zersetzung des salpeters. Salzes mit einfach-kohlens. Ammoniak scheide sich, je nach der Concentration der Lösungen sogleich oder später, ein weifser Niederschlag aus, bei 120° getrocknet $Pt_2N_4H_{12}ClO_3$, 2 CO_2. — Salzsäure bewirke in der Lösung des salpeters. Salzes einen weifsen, körnigen, in Wasser löslichen Niederschlag, welcher nach seiner Zusammensetzung sich nicht den vorhergehenden Salzen, wohl aber dem folgenden anschliefse; bei 120° getrocknet sei dieser Niederschlag PtN_2H_6ClO, Cl oder $Pt_2N_4H_{12}Cl_2O_2$, Cl_2.

In der Mutterlauge von der Bereitung des eben besprochenen salpeters. Salzes sei noch ein Salz enthalten, welches nur aus sehr concentrirten Lösungen krystallisire. Nach öfterem Umkrystallisiren im luftleeren Raum bilde es durchsichtige, glänzende, kleine Nadeln, von der Zusammensetzung $Pt_2N_4H_{12}Cl_2O_4$, 2 NO_5 (oder $PtN_2H_6ClO_2$,

NO_5); Aetzkali zeige in der Kälte keine Einwirkung, in der Hitze verursache es gelbe Färbung und die Bildung eines Niederschlags, welcher sich bei dem Kochen unter Ammoniakentwicklung wieder löse. Silbersolution gebe mit dem Salz keinen Niederschlag. Salze von Platinbasen und deren Verhalten.

Allmäliger Zusatz von Brom zu einer ziemlich concentrirten und kochenden Lösung der Verbindung $PtClN_2H_6$ (möge diese nun die nach Reiset's Methode sich bildende gelbe oder die nach Peyrone's Methode sich bildende farblose Verbindung sein) bringe sogleich einen krystallinischen Niederschlag hervor; nach Zusatz von überschüssigem Brom und Verjagen des Ueberschusses durch Kochen bilden sich Krystalle aus, von der Zusammensetzung $PtClBrN_2H_6$; es finde also hierbei keine Substitution statt. Die entstehende Verbindung sei orangegelb und in kaltem Wasser fast unlöslich; Silbersolution bilde damit einen Niederschlag von Chlor- und Bromsilber.

Die Einwirkung von Chlor auf eine verdünnte kalte Lösung von $PtClN_2H_6$ veranlasse die Bildung einer gelblichen Verbindung, welche bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $PtCl_2N_2H_6$, HO habe. Mit einer concentrirteren heifsen Lösung von $PtClN_2H_6$ gebe Chlor das gelbe, in Wasser fast unlösliche, Chlorsalz aus der Reihe der Gros'schen Salze : $PtClN_2H_6$, Cl.

Aus einer Abhandlung N. W. Fischer's (1) über das Palladium heben wir hervor, dafs nach ihm die rothe Modification des Palladiumchlorür-Ammoniaks PdCl, NH_3 durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure in die gelbe, die letztere hingegen durch Lösen in kochender Salzsäure und Fällen mit Ammoniak in die gelbe übergeführt wird. Palladium. Palladiumchlorür-Ammoniak.

Kaliumrutheniumsesquichlorür löst sich nach Claus (2) bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht in wässeriger Ruthenium. Schwefligsaures Ruthenoxydul-Kali.

(1) Pogg. Ann. LXXI, 431; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 260; Pharm. Centr. 1847, 554. — (2) Petersb. Acad. Bull. VI, 288; Ann. Ch. Pharm. LXIII, 359; J. pr. Chem. XLII, 364; Pharm. Centr. 1847, 869; J. pharm. [3] XIV, 394.

Schwefligsaures Ruthenoxydul-Kali.

schwefliger Säure, sondern färbt sich nur oberflächlich isabellgelb. Eine Lösung davon mit schwefligs. Kali erhitzt nimmt eine rothe Farbe an, und aus der Flüssigkeit scheidet sich ein isabellgelber Niederschlag ab. Bei dem Abdampfen zur Trockne, Wiederauflösen und Wiederabdampfen schlägt sich noch etwas davon nieder; die Flüssigkeit bleibt immer stark orange gefärbt. Bei wiederholtem Abdampfen und Wiederauflösen bleibt zuletzt ein fast weifser Niederschlag, welcher aus Mangel an Material nicht untersucht werden konnte. Die isabellgelbe Verbindung ist KO, SO_2 + RuO, SO_2.

Iridium.

Iridiumsilberchlorid.

Nach Claus (1) giebt salpeters. Silberoxyd mit Kaliumiridiumchlorid einen tief indigoblauen flockigen Niederschlag, welcher jedoch schon nach einigen Secunden blasser wird und sich dann gänzlich entfärbt; die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist farblos und enthält kein Iridium. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung 3 Ag Cl + Ir_2Cl_3; er löst sich nicht in Wasser noch Säuren. Mit starkem Aetzammoniak einige Tage übergossen, löst sich ein Theil davon auf, ein anderer nimmt krystallinische Form (mikroscopischer diamantglänzender Rhomboëder) an. — Bei Anwendung einer siedendheifsen Lösung von Kaliumiridiumchlorid bildet sich sogleich, ohne die blaue Färbung, diese Doppelverbindung.

Einwirkung von schwefliger Säure und schwefligsaurem Kali auf Kalium-Iridiumchlorid.

Claus giebt weiter an, dafs, wenn man fein geriebenes Kaliumiridiumchlorid mit der 8fachen Menge Wasser übergiefst und so lange schweflige Säure zuleitet bis Alles mit olivengrüner Farbe gelöst ist, das Chlorid unter Bildung von Schwefel- und Salzsäure in Sesquichlorür umgewandelt wird; Beimengungen von Platin, Palladium, Osmium, Rhodium und Ruthenium bleiben hierbei ungelöst zurück. Auf Zusatz einer möglichst concentrirten Lösung von kohlens. Kali bis zur Neutralisation der freien Säuren entsteht sogleich ein hell olivengrüner Niederschlag von kleinen diamantglänzen-

(1) Petersb. Acad. Bull. VI, 273; Ann. Ch. Pharm. LXIII, 337; J. pr. Chem. XLII, 348; Pharm. Centr. 1847, 849; J. pharm. [3] XIV, 385.

Einwirkung von schwefliger Säure und schwefligsaurem Kali auf Kalium-Iridiumchlorid.

den Prismen, $3 KCl + Ir_2 Cl_3 + 6 HO$. Dieses Salz kann auch (aber weniger zweckmäfsig) erhalten werden, wenn man Kaliumiridiumchlorid für sich oder mit ⅓ seines Gewichts an kohlens. Kali gemengt schwach glüht, und mit Wasser auszieht. — Das krystallisirte Salz verwittert leicht in warmer trockener Luft; es ist unlöslich in Weingeist, leicht löslich in Wasser; es wird durch Alkalien nur schwierig zersetzt. Salpeters. Silberoxyd fällt aus der wässerigen Lösung sogleich $3 AgCl + Ir_2 Cl_3$. — Die Lösung des durch schweflige Säure reducirten Kaliumiridiumchlorids, aus welcher durch kohlens. Kali der gröfste Theil des oben beschriebenen Salzes ausgefällt ist, behält bei gewöhnlicher Temperatur ihre olivengrüne Farbe; einige Zeit erhitzt wird sie roth und dann hellgelb. Es bilden sich dabei verschiedene Verbindungen, welche gemengt bei dem Abdampfen oder dem Mischen der concentrirten Lösung mit Wasser sich abscheiden, und schwer rein zu erhalten sind. Unter diesen konnten isolirt werden ein rosenrothes krystallinisches Salz; eine bernsteingelbe Substanz von Terpenthinconsistenz und eine pulverförmige weifse Verbindung; alle drei enthalten Kali, schweflige Säure, Chlor und Iridiumoxydul, alle sind schwerlöslich in Wasser, geben bei starkem Erhitzen schweflige Säure, lösen sich ziemlich leicht in Salzsäure unter Verlust von schwefliger Säure und gehen dann in leichtlösliche krystallinische Salze über. — Das rothe Salz wird erhalten, wenn man 1 Theil $3 KCl + Ir_2 Cl_3 + 6 HO$ in 12 Wasser löst, die Flüssigkeit mit der Lösung von ½ kohlens. Kali mischt, welche zuvor vollkommen mit schwefliger Säure gesättigt war, und in einer Porcellanschale erhitzt bis die olivengrüne Farbe in roth übergegangen ist; nach einigen Tagen sind kleine fleisch- oder mennigrothe sechsseitige Prismen herauskrystallisirt, welche bei Auflösen in heifsem Wasser theilweise zersetzt werden, in Kalilauge sich leichter als in Wasser mit hellgelber Farbe lösen, die durch Erhitzen dunkelgrün, durch Salpetersäure wieder gelb (unter Bildung von wenig weifsem Niederschlag)

Einwirkung von schwefliger Säure und schwefligsaurem Kali auf Kalium-Iridiumchlorid.

wird; die gefundene Zusammensetzung der lufttrockenen Krystalle entspricht dem atomistischen Verhältnifs $Ir_2 Cl_3$, 4 KO, 4 SO_2, 12 HO; das Wasser entweicht bei 180°. Dieses Salz löst sich leicht mit gelber Farbe in Salzsäure, und bei dem Abdampfen entweicht schweflige Säure; bei dem Concentriren der Lösung färbt sie sich roth, und es krystallisiren intensiver rothe diamantglänzende Prismen heraus, welche mit Wasser benetzt undurchsichtig und gelb werden, und sich in Wasser mit gelber Farbe leicht, aber nicht in Alkohol, lösen; die gefundene Zusammensetzung der lufttrockenen Krystalle entspricht dem atomistischen Verhältnifs $Ir_2 Cl_3$, 2 KO, 2 SO_2, 2 KCl, 4 HO; das Wasser entweicht nur schwierig bei 180°. Claus ist der Ansicht, in beiden vorhergehenden Salzen sei Iridiumoxydul und eine Säure $S_2 O_4 Cl$ anzunehmen; dasselbe nimmt er für die folgende Verbindung an. — Die bernsteingelbe terpenthinähnliche Verbindung ist schwer rein darzustellen; Claus erreichte dies einigemale, indem er die Mutterlauge von der Darstellung des ersteren der vorgenannten rothen Salze bis zu geringem Volum abdampfte, von dem sich absetzenden Gemenge in dem Folgenden zu beschreibenden weifsen und rothen Salzes abgofs, noch mehr concentrirte, und vieles Wasser zusetzte; der sich bildende weifsgelbliche flockige Niederschlag sammelt sich, in der Flüssigkeit erhitzt, am Boden des Gefäfses als schmutzig weifsgelbe klebrige Masse; zu weiterer Reinigung wird zum Sieden erhitzt, heifs filtrirt, wo nach einigen Tagen sich die Verbindung aus der Lösung als eine schön bernsteingelbe durchscheinende terpenthinähnliche Masse abscheidet, die zu einer amorphen, spröden, durchscheinenden Substanz eintrocknet und dann ein olivengelbes Pulver giebt; sie enthält 2 Ir, 2 O, 4 KO, 6 SO_2, Cl. — Ein weifses Salz begleitet die Bildung der vorhergehenden Verbindungen; man erhält es, jedoch immer in geringer Menge, wenn man die Lösung, aus welcher das erstere der oben beschriebenen rothen Salze herauskrystallisirt ist, mit vielem schwefligs. Kali vermischt und bis zu

einem geringen Volum eindampft, wo es sich als weifses Pulver absetzt, das mit Wasser ausgewaschen wird bis Chlorbaryum im Waschwasser einen in Salzsäure vollkommen löslichen Niederschlag giebt. Es ist in Wasser gar nicht, in Kalilauge etwas leichter löslich; seine Zusammensetzung 3 (KO, SO_2) + IrO, 2 SO_2 + 5 HO; bei 180° getrocknet ist es wasserfrei. In Salzsäure löst es sich mit hellgelber Farbe; aus der Lösung krystallisiren blafsgelbe, in Wasser leicht lösliche Prismen, 3 KCl + IrO, 2 SO_2.

Osmium. Zweifach-schwefligs. Osmiumoxydul mit schwefligsaurem Kali. Fein geriebenes Kaliumosmiumchlorid wird nach Claus (1) — nicht in der Kälte, aber bei dem Erhitzen — von wässeriger schwefliger Säure zersetzt; die Flüssigkeit färbt sich dunkelgrün von sich ausscheidendem schwarzem Osmiumoxyde, und aus der heifs filtrirten Flüssigkeit krystallisirt nach dem Erkalten unverändertes Kaliumosmiumchlorid. — Eine Lösung dieses Salzes mit schwefligs. Kali erhitzt, färbt sich anfangs dunkel-, später hellrosenroth und wird zuletzt fast farblos, wobei ein weifser, pulverförmiger, in Wasser schwerlöslicher Niederschlag entsteht, bei 100° getrocknet 3 (KO, SO_2) + OsO, 2 SO_2 + 5 HO; er wird bei 180° zersetzt und schmutzig violett. Mit Salzsäure giebt er ein braunrothes, krystallinisches, leicht lösliches Salz 3 KCl + OsO, 2 SO_2. — Gegen Vergiftung mit Osmiumsäure wirkt nach Claus Schwefelwasserstoff, sogleich eingeathmet, sehr wohlthätig.

Osman-Osmiumsäure. Fritzsche und Struve (2) haben die Untersuchung einer Säure mitgetheilt, welche Osmium, Stickstoff und Sauerstoff enthält, nach ihrer Ansicht aus Osmiumsäure gepaart mit Stickstoffosmium (wofür sie den Namen Osman vorschlagen) besteht, und von ihnen als Osman-Osmiumsäure bezeichnet wird. Zur Bildung des Stickstoffosmium OsN müfste OsO_4 durch NH_3 zersetzt werden; wohin das vierte Atom Sauerstoff kommt, wissen Fritzsche und

(1) Petersb. Acad. Bull. VI, 285; Ann. Ch. Pharm. LXIII, 355; J. pr. Chem. XLII, 361; Pharm. Centr. 1847, 867; J. pharm. [3] XIV, 392. — (2) Petersb. Acad. Bull. VI, 81; J. pr. Chem. XLI, 97; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 263; Pharm. Centr. 1847, 385; J. pharm. [3] XII, 304.

Osman-Osmiumsäure. Struve nicht anzugeben (1). Die Säure entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf Osmiumsäure; in Verbindung mit Kali wird sie leicht erhalten, wenn man zu einer Auflösung von Osmiumsäure in überschüssigem Kali Aetzammoniak setzt; die tief orangegelbe Farbe der Flüssigkeit geht schnell in die hellgelbe über, und das neugebildete Salz scheidet sich entweder sogleich als hellgelbes krystallinisches Pulver aus, oder man gewinnt es durch Abdampfen bei gelinder Wärme. Die Säure bildet sich auch ohne Gegenwart von Kali aus Osmiumsäure und Ammoniak, aber da sich das Ammoniaksalz bei dem Abdampfen leicht zersetzt, ist es besser, Basen zuzusetzen, welche stabilere und weniger lösliche Salze bilden, wie Kali, Zinkoxyd oder Silberoxyd. — Die Salze dieser Säure zersetzen sich bei dem Erhitzen mit Explosion, mit Ausnahme des Quecksilberoxydulsalzes. Aus dem Barytsalz durch verdünnte Schwefelsäure oder aus dem noch feuchten Silberoxydsalz durch verdünnte Salzsäure kann wässerige Osman-Osmiumsäure erhalten werden, welche in verdünnter (hellgelber) Auflösung mehrere Tage hindurch unzersetzt bleibt, in concentrirterer aber sich bald bräunt und unter Gasentwickelung, Ausscheidung eines schwarzen osmiumhaltigen Körpers und Freiwerden von Osmiumsäure sich zersetzt. Die wässerige Osman-Osmiumsäure zersetzt die kohlens. Salze und selbst Chlorkalium; sie löst metallisches Zink unter geringer Gasentwickelung, wird aber selbst dabei theilweise zersetzt. Sie wird von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure in der Kälte nicht zersetzt, wohl aber in der Wärme, unter Freiwerden von Osmiumsäure und Bräunung der Flüssigkeit. — Das Kalisalz — auf die oben angegebene Weise oder so dargestellt, dafs man feste Osmiumsäure in einer mit Aetzammoniak versetzten concentrirten Kalilauge löst, wo es sich körnig in dem Mafse abscheidet, als die Osmiumsäure sich löst — giebt bei dem Erkalten einer Lösung in möglichst

(1) Gerhardt (J. pharm. [3] XII, 304) nimmt in Beziehung hierauf die Zusammensetzung anders, $Os_2 O_5 N$, an.

wenig siedendem Wasser Krystalle des quadratischen Systems P. 2 P∞; für P ist die Hauptaxe = 1,1335, die Seitenkanten = 116°5′, die Endkanten = 106° 16′. Das Salz, KO + OsN, OsO_4, verträgt Erhitzung bis 180°, färbt sich aber dabei etwas dunkler; stärker erhitzt detonirt es. Bei dem Uebergiefsen des Salzes mit concentrirter Salzsäure entwickelt sich Chlor oder eine Oxydationsstufe desselben, die Salzsäure färbt sich schön purpurroth und die Krystalle des Salzes bedecken sich mit einer Rinde von zweierlei kleinen rothen Krystallen, in welche sie sich bei längerer Einwirkung ganz umwandeln. Verdünnte Salzsäure zu einer kalt gesättigten Lösung von osman-osmiums. Kali gesetzt, zersetzt es hingegen bei gewöhnlicher Temperatur nicht; bei erhöhter Temperatur wird die Flüssigkeit vorübergehend roth, dann braun und Osmiumsäure entwickelnd; wird bis zum Aufhören dieser Entwickelung gekocht und zur Krystallisation abgedampft, so setzen sich ein grünes Salz in sechsseitigen Tafeln, ein grünes Salz in Nadeln und ein rothes ab, welche alle schon bei dem Auflösen in Wasser sich zu zersetzen scheinen und nicht genauer untersucht werden konnten. — Osman-osmiums. Natron, durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlornatrium dargestellt, ist leichtlöslich und krystallisirt aus der syrupdicken Auflösung zu ziemlich grofsen prismatischen Krystallen, welche Krystallwasser enthalten. — Das Ammoniaksalz, aus dem Silbersalz durch Zersetzung mit Chlorammonium bereitet, krystallisirt in grofsen Krystallen, welche mit denen des Kalisalzes isomorph zu sein scheinen, in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, und bei 125° verpuffen. — Das Barytsalz, gleichfalls aus dem Silbersalz durch Chlorbaryum dargestellt, krystallisirt über Schwefelsäure abgedampft in gelben glänzenden Nadeln, löst sich ziemlich leicht in Wasser, verpufft bei etwa 150°, ist BaO + OsN, OsO_4. — Das Zinksalz ist leicht löslich, es wurde nicht genauer untersucht; es bildet eine Verbindung mit Ammoniak, z. B. wenn man Osmiumsäure in einer ammoniakalischen Lösung eines Zinksalzes auflöst,

Osman - Osmiumsäure. oder eine ammoniakalische Lösung von Osmiumsäure mit einem Zinksalz versetzt, wo sich sehr bald ein hellgelbes krystallinisches Pulver, lufttrocken $ZnO + OsN, OsO_4 + 2 NH_3$, abscheidet, welches luftbeständig ist, aber durch Wasser zersetzt wird. Cadmium bildet eine entsprechende Verbindung. — Eine weingeistige Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes mit salpeters. Bleioxyd versetzt, giebt einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher sich schon bei dem Auswaschen dunkel färbt, wahrscheinlich $2 PbO + OsN, OsO_4$. Die osman-osmiums. Salze geben mit neutralem essigs. Bleioxyd einen anfangs schmutziggelben, dann purpurroth werdenden Niederschlag; das Kalisalz mit einer Lösung von Chlorblei einen krystallinischen gelben Niederschlag, welcher Chlorblei und osman-osmiums. Bleioxyd nach gleichviel Aequivalenten enthält. — Das Quecksilberoxydulsalz wird als hellgelber unkrystallinischer Niederschlag erhalten durch Fällung des Kalisalzes mit salpeters. Quecksilberoxydul; es verflüchtigt sich ruhig bei dem Erhitzen. — Das Silbersalz mit Quecksilberchlorid zerlegt giebt eine Flüssigkeit, aus welcher sich bald prismatische Krystalle absetzen, die sich jedoch schnell unter Schwärzung und Bildung von Osmiumsäure zersetzen. — Das osman-osmiums. Silberoxyd, $AgO + OsN, OsO_4$, wird erhalten durch Lösung von Osmiumsäure in einer ammoniakalischen Lösung eines Silbersalzes und Uebersättigung mit Salpetersäure, oder durch Zusatz von überschüssiger Salpetersäure und dann von Silberlösung zu einer Lösung von Osmiumsäure in Ammoniak, oder durch Fällen auflöslicher osman-osmiums. Salze mit Silberlösung; es ist ein gelbes krystallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser und kalter Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak, schwärzt sich bei längerem Aufbewahren auch bei Abschlufs von Licht, detonirt bei 80° und auch durch Schlag.

Organische Chemie.

Liebig (1) hat den Einflufs der Zeit auf die Bildung chemischer Verbindungen genauer untersucht. — Wird Alkohol in der Wärme mit Oxalsäure gesättigt, so krystallisirt beim Erkalten ein Theil der letzteren heraus; bleibt das Ganze an einem 40 bis 50° warmen Orte längere Zeit stehen, so nimmt allmälig die Menge der bei dem Erkalten sich absetzenden Krystalle ab, und nach einigen Monaten krystallisirt bei dem Erkalten gar keine Säure mehr heraus; schon vor letzterem Zeitpunkt läfst sich in der Flüssigkeit eine beträchtliche Menge Oxaläther und Aetheroxalsäure nachweisen, und zuletzt ist soviel von ersterem vorhanden, dafs er sich schon auf Zusatz von Wasser abscheidet. In gleicher Weise bildet Hippursäure mit Alkohol allmälig Hippursäureäther; Benzoësäure bewirkt mit Alkohol allein keine Aetherbildung, wohl aber nach Zusatz einiger Tropfen von rauchender Salzsäure oder Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt ist. Die Bildung des Essigäthers und des Oenanthsäureäthers bei dem Lagern der Weine scheint auf ähnliche Weise vor sich zu gehen.

Allgemeines. Einflufs der Zeit auf die Bildung chemischer Verbindungen.

Ueber die Gährung und verwandte Erscheinungen ist eine Abhandlung Liebig's (2) erschienen; von den darin

Gährung und Fäulnifs.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 350; Pharm. Centr. 1848, 857. — (2) Liebig, Poggendorff u. Wöhler's Handwörterbuch der Chemie, III, 217.

Gährung und Fäulnifs. mitgetheilten Ansichten und Beobachtungen heben wir hier folgende hervor. Als *Fäulnifsprocefs* definirt er allgemein jeden Zersetzungsprocefs, welcher in einem Theile eines organischen Körpers durch eine äufsere Ursache beginnt, und sich, ohne weitere Mitwirkung der ursprünglichen Ursache, durch die ganze Masse desselben fortsetzt; als *Gährung* die Zersetzung, welche stickstofffreie und stickstoffhaltige Körper, die für sich der Fäulnifs nicht fähig sind, in Berührung mit faulenden Körpern, den Fermenten, zeigen; er unterscheidet ferner Fäulnifs- und Gährungsprocesse, in denen der Sauerstoff der Luft unausgesetzt mitwirkt, von andern, welche ohne weiteren Luftzutritt sich vollenden. — Bei der Milchsäuregährung (von Zucker mit Kreide und Käse) entsteht als ein Nebenproduct, dessen Bildung nicht erklärt ist, immer Mannit (1); fällt man aus der Mutterlauge des gebildeten milchs. Kalks den Kalk durch Oxalsäure aus, dampft die saure Flüssigkeit zur Syrupconsistenz ab, behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol und setzt Aether zu, so scheidet sich der Mannit aus. — Setzt man zu einer Auflösung von Leucin eine Spur von in Fäulnifs begriffenem Fibrin, so zersetzt sich ersteres bei Luftzutritt sehr rasch, und man findet in der Flüssigkeit eine reichliche Menge valerians. Ammoniaks; ohne Zusatz von faulendem Fibrin geht das Leucin nicht in Zersetzung über. — Läfst man Blutfibrin mit Wasser bedeckt an der Luft stehen, bis dasselbe zerflossen und die Fäulnifs vollendet ist, so verhält sich die entstehende Flüssigkeit ähnlich wie eine Albuminlösung; sie scheidet beim Erhitzen ein Coagulum von der Farbe und den Eigenschaften des geronnenen Eiweifses ab. — Liebig spricht sich dagegen aus, die Gährungs- oder Fäulnifsprocesse

(1) Es steht vielleicht die Mannitbildung mit der Entstehung der Bernsteinsäure in Beziehung, welche Schmidt nach einer Mittheilung an Liebig in gährenden (Zucker-) Flüssigkeiten gefunden hat, denn $C_6H_8O_6$ (Mannit) + $C_4H_3O_4$ (Bernsteinsäure) = $C_{12}H_{12}O_{12}$ (Traubenzucker).

als bedingt durch vitale Thätigkeit zu betrachten, z. B. die Entwickelung vegetabilischer Gebilde oder mikroscopischer Thiere; er führt an, dafs bei der Gährung der Milch, wenn diese in mit Fliefspapier überbundenen lufthaltigen Gefäfsen einige Zeit sich selbst überlassen bleibt und Gährung und Milchsäurebildung vollkommen eingetreten ist, keine Spur eines Pflanzengebildes sich nachweisen läfst. Er hebt hervor, dafs man unter den Gährungsprocessen die Alkoholgährung zu ausschliefslich studirt und aus den dabei wahrgenommenen Erscheinungen zu allgemein geschlossen habe, während die Erklärung der Alkoholgährung aus dem Studium der Gährungserscheinungen im weiteren Sinne abzuleiten sei. — Er theilt mit, dafs die Beobachtungen von Brendecke (1), — wonach poröse Substanzen (Stroh, Papier, Kohle, Schwefelblumen u. s. w.) bei Zusatz von etwas weins. Ammoniak Traubenzuckerlösung zur alkoholischen Gährung bringen können — nach Trautschold's Versuchen darauf beruhen, dafs die Zuckerlösung einen fremden Stoff enthielt, mit dessen Entfernung das Vermögen, auf diese Art in Gährung zu kommen, aufhört; bei Behandlung von Traubenzuckerlösung mit wohl ausgeglühtem Beinschwarz geht dieser Stoff an das letztere, und das nicht vollständig ausgewaschene Beinschwarz zeigt dann bei 18 bis 20° Alkoholgährung, aber nach mehrmaliger Behandlung der Traubenzuckerlösung mit Beinschwarz bringt in ersterer keine der genannten porösen Substanzen, mit oder ohne Zusatz von weins. Ammoniak, mehr Gährung hervor.

Gährung und Fäulnifs.

Eine andere Abhandlung über die Gährung im Allgemeinen ist von Blondeau (2) veröffentlicht worden. Er geht von der Ansicht aus, dafs jede Art der Gährung auf der Entwickelung von Pilzen beruhe. Die Alkoholgährung werde hervorgebracht durch einen von Blondeau als *Torula cerevisiae* bezeichneten Pilz; die Milchsäuregährung

(1) Arch. Pharm. [2] XL, 10; XLII, 183; Berzelius' Jahresbericht XXV, 741; XXVI, 728. — (2) J. pharm. [3] XII, 244. 336.

Gährung und Fäulnifs. durch *Penicillium glaucum*. Letztere Gährung trete nach der ersteren ein, wenn man eine Mischung von 30grm Zucker und 10 Hefe mit 200 Cub. Cent. Wasser bei etwa 25° nach vollendeter geistiger Gährung (diese sei in etwa 2 Tagen beendet) noch länger sich selbst überlasse. In Bierhefe, die mit etwas Wasser an einem dunkeln und feuchten Ort sich selbst überlassen war, seien Keime von *Torvula cerevisiae* und von *Penicillium glaucum* vorhanden; die ersteren bleiben bei dem Filtriren auf dem Filter, und versetzen Zuckerwasser in geistige Gährung, während die letzteren so klein seien, dafs sie durch das Filter gehen, wo denn das Filtrat Zuckerwasser zur Milchsäuregährung bringe. Die Essiggährung beruhe auf der Entwickelung von *Torvula aceti*; Zucker verwandle sich ohne Gasentwickelung in Essigsäure, wenn 500grm Zucker in einem Liter Wasser gelöst mit 200grm Caseïn bei etwa 20° abgesperrt einen Monat hindurch sich selbst überlassen bleiben. Die Umwandlung von stickstoffhaltiger Substanz in Fett (z. B. des Caseïns bei der Bereitung des Roquefort-Käses, des Fibrins unter ähnlichen Umständen), welche Blondeau als Fettgährung (*fermentation adipeuse*) bezeichnet, werde durch *Penicillium glaucum* oder *Torvula viridis* hervorgebracht; auch bei der Buttersäuregährung und der Harngährung (der Umwandlung des Harnstoffs in kohlens. Ammoniak) sei die Entwickelung von *Penicillium glaucum* wirksam.

C. Schmidt (1) hat als Resultate seiner Versuche über Gährung Folgendes mitgetheilt. Harnstoff mit Hefe zusammengebracht zerfällt sofort in Kohlensäure und Ammoniak. Harnstoff mit Hefe und wenig Zucker zusammengebracht wird erst nach der Zersetzung des Zuckers zersetzt; bei einem bestimmten Verhältnifs zwischen Hefe und Zucker ist eine Art Gleichgewicht vorhanden, bei mehr Zucker ist der Harnstoff vor Zersetzung gesichert, bei weniger Zucker wird der Harnstoff proportional dem Hefe-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 168; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 848.

überschufs langsamer oder rascher zersetzt. Eine gewisse Menge Hefe zersetzt nur eine gewisse Menge Harnstoff; nämlich gleichviel Hefe mit gleichviel Wasser und verschiedenen Mengen Harnstoff zusammengebracht, veranlafste in gleicher Zeit die Bildung von gleichviel Ammoniak. Pilze sind für die Harnstoffgährung nicht nothwendig; eine mit Harnstoff, phosphors. Natron und schwefels. Magnesia versetzte Leimlösung, welche filtrirt, eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt und dann fortwährend von Luft, die durch Schwefelsäure geleitet war, überströmt wurde, gab nach 8 Tagen dieselbe Menge phosphors. Magnesia-Ammoniak, wie unter sonst gleichen Umständen dieselbe Flüssigkeit an gewöhnlicher Luft. Pilze sind auch für die Zuckergährung nicht das *primum movens;* das klare Filtrat von mit Wasser zerstofsenen Mandeln durch ein genäfstes Filtrum bringt Harnstoff und Traubenzucker bald in Gährung, und im letzteren Falle kann die Gährung in vollem Gange sein, ohne dafs eine Spur von Hefenzellen unter dem Mikroscop wahrnehmbar ist, welche letztere erst später auftreten; bleibt die zuckerhaltige Flüssigkeit nach vollendeter Gährung noch 8 bis 14 Tage sich selbst überlassen, so nimmt die Wucherung der Zellenaggregate noch immer mehr zu, ohne dafs Fäulnifs eintritt; die *ausgewachsenen* (soll *ausgewaschenen* heifsen?) Pilze, in frische Traubenzuckerlösung gebracht, wuchern darin trefflich fort, erzeugen aber keine, oder nur schwache und bald aufhörende, Gährung; das Wachsthum dieser Pilze ist mithin bei der Gährung nur eine secundäre Erscheinung. Die Vermehrung des Hefenrückstands bei mit Zucker in Berührung gewesenen Hefen beruht auf einer Vermehrung der Hefencellulose, welche wahrscheinlich auf Kosten des Zuckers stattfindet. Muskel, Leim, Hefe u. dergl., welche im höchsten Grad putrid und stinkend sind, verlieren, in eine Lösung von 1 Zucker auf 4 Wasser gebracht, sofort alle Fäulnifserscheinungen; es tritt nach einigen Stunden lebhafte Gährung unter Bildung von Hefenzellen ein, und in

Gährung und Fäulnifs.

Gährung und Fäulnifs. der Flüssigkeit ist dann Alkohol, aber kein Mannit, nachzuweisen. Die Unwirksamkeit zermalmter Hefe beruht nicht auf der Zerstörung der Pilze, sondern auf der chemischen Veränderung, welche die Hefe während der langen zur völligen Zermalmung nöthigen Zeit durch die Luft erleidet; die zermalmten Hefenzellen geben mit Zuckerwasser fast ohne Gasentwickelung Milchsäure. — Schmidt ist der Ansicht, die Gährung sei, ähnlich wie die Aetherbildung, ein Procefs, in welchem sich eine oder mehrere im Entstehungsmoment wieder in Alkohol und Kohlensäure zerfallende Verbindungen von einem Hefenbestandtheil mit den Elementen des Traubenzuckers bilden, wie die Aetherschwefelsäure während des Aetherbildungsprocesses.

Bemerkungen über die Natur der Hefe hat auch R. Wagner mitgetheilt (1). Er beobachtete, dafs die Zellen der Oberhefe sich von denen der Unterhefe hauptsächlich dadurch unterscheiden, dafs letztere nicht zusammenhängend sind. Er wiederholte die Versuche über Fortpflanzung der Hefe, und fand bei Oberhefe bestätigt, dafs ihre Fortpflanzung durch Ausdehnung der Zellenhülle stattfindet, und dafs eine neu gebildete Zelle erst dann sich fortpflanzen kann, wenn sich im Innern ein Kern gebildet hat, der aber nicht von der Mutterzelle herrührt; für die Fortpflanzung der Unterhefe nimmt er ein Ausschlüpfen der neuen Zellen aus der Mutterzelle an, ohne dafs er dies indefs unmittelbar beobachten konnte. Oberhefe bei + 7° mit Bierwürze zusammengebracht geht zum gröfsten Theil in Unterhefe über, während bei dem Zusammenbringen von Unterhefe mit Bierwürze bei 20° keine Bildung von Oberhefe beobachtet werden konnte. Oberhefe in einem Uhrgläschen der atmosphärischen Luft ausgesetzt, zeigt die von Kützing (2) beobachteten Vegetationen; diese gehen weiter in *Sporotrichum* und dieses endlich in *Mucor* über. Unterhefe geht unter denselben Umständen ohne Zwischenstufen in *Mucor*

(1) J. pr. Chem. XLV, 241. — (2) J. pr. Chem. XI, 390.

über. Schmidt's Beobachtung (S. 469), dafs das Filtrat von mit Wasser zerstofsenen Mandeln Traubenzucker in Gährung bringe, ohne dafs sich gleichzeitig Hefenzellen bilden, fand Wagner nicht bestätigt; Kohlensäureentwicklung und Hefenzellenbildung traten immer zu gleicher Zeit ein. Auch der Angabe, dafs *ausgewachsene* (vergl. S. 469) Hefenpilze, in frische Traubenzuckerlösung gebracht, darin fortwachsen sollen, ohne Gährung zu veranlassen oder unter Einleitung nur schwacher und vorübergehender Gährung, stimmt Wagner nicht bei, und giebt zu bedenken, woher die Hefe hier die zu ihrer Vegetation nothwendige Proteïnsubstanz genommen haben solle. — Er untersuchte weiter, wie verschiedene Agentien auf das Vermögen der Hefe, eine Lösung von Traubenzucker in Malzauszug in Gährung zu bringen, einwirken. Bei 100° getrocknete und zu Pulver zerriebene Hefe zeigte unter dem Mikroscop nicht mehr die Form der Zellen, und bewirkte erst nach 36 Stunden Gährung. Starke Mineralsäuren verhindern schon in geringer Menge die Gährung, während Phosphorsäure sie zu befördern scheint. Organische Säuren wirken verschieden; Buttersäure wirkt anscheinend so, dafs sie die vielleicht schon eingeleitete geistige Gährung, unter Umwandlung der Hefe in Buttersäureferment, in Buttersäuregährung überführt; geringe Mengen von Essigsäure, Weinsäure und besonders Milchsäure sind von dem günstigsten Einflufs auf die Vermehrung der Hefenzellen. Alkalien und Seifen heben selbst in verdünntem Zustande die Gährung auf; eine verdünnte Lösung von Chinin und Strychnin aber keineswegs. Schwefels. Eisenoxydul und Zinkoxyd, auch Quecksilberchlorid, zerstören die Hefe; schwefels. Kupferoxyd, arsenige Säure und Brechweinstein hingegen nicht. Freie schweflige Säure zerstört in geringer Menge die Hefenzellen nicht; Chlorkalk wirkt wie die Alkalien. — Wagner analysirte endlich noch nach Schlofsberger's (1)

Gährung und Fäulnifs.

(1) Ann. Ch. Pharm. LI, 193.

Gährung und Fäulnifs.

Methode (Auswaschen, Durchpressen durch Leinwand, Ausziehen mit Alkohol und Aether) dargestellte Hefe, und fand im Mittel (die Hefe war bei 100° getrocknet):

	Kohlenstoff.	Wassserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Asche.
Oberhefe	44,37	6,04	9,20	40,39	
Unterhefe	49,76	6,80	9,17	28,97	5,29

welche Resultate mit denen Schlofsberger's nicht übereinstimmen.

Versuche über Fäulnifs und Gährung haben endlich noch Döpping und Struve (1) mitgetheilt. Die von Helmholtz (2) gefundenen Resultate — dafs organische Substanzen (Weinmost, Leimlösung, Fleisch u. s. w.), mit Wasser in einem Gefäfs bis zum Sieden des letztern erhitzt und dann in der Art abgeschlossen, dafs nur geglühte Luft zutreten kann, nicht in Fäulnifs übergehen — fanden sie nicht bestätigt, sondern sie kamen zu dem Schlusse, dafs alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen auch unter dem Einflufs ausgeglühter Luft Zersetzungen erleiden, und dafs nur durch den Einflufs der Siedhitze alle Erscheinungen verlangsamt und verändert werden. Helmholtz hatte gefunden, dafs eingeschlossener und mit einer Blase so abgesperrter Most, dafs letztere in gährendem Moste sich befindet, nicht in Gährung übergeht, d. h., dafs die Gährung sich nicht durch die Blase fortpflanzt. Bei ähnlichen Versuchen beobachteten Döpping u. Struve Einmal schwache Gasentwickelung in der abgeschlossenen Zuckerlösung, so lange die umgebende Zuckerlösung in Gährung war, und nachher auch Hefenzellen in der ersteren; in mehreren andern Versuchen wurde dieses aber nicht wieder beobachtet. — Gay-Lussac's Beobachtung — dafs bei abgeschlossener Luft ausgepresster Traubensaft nicht in Gährung kommt, dafs diese aber nach Zutritt einer geringen

(1) Petersb. Acad. Bull. VI, 145; J. pr. Chem. XLI, 255; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 713. — (2) J. pr. Chem. XXXI, 429; Berzelius' Jahresber. XXV, 805. Früher schon hatte Schwann ähnliche Resultate erhalten (Pogg. Ann. XLI, 184).

Menge Sauerstoff eintritt — bestätigte sich ihnen gleichfalls nicht; auf welche Art, durch Wasserstoff oder Kohlensäure, sie auch die atmosphärische Luft aus dem Apparat wegzuschaffen suchten, in welchem sie dann die Trauben ohne Luftzutritt auspressten, gieng der Saft derselben doch in Gährung über; sie glauben, der Widerspruch beruhe darauf, dafs sich seit verschieden langer Zeit gepflückte Trauben verschieden verhalten. — Brendecke's Angabe (vgl. S. 467) fanden sie in so weit bestätigt, dafs durch poröse Substanzen (theils mit, theils ohne weins. Ammoniak) in Traubenzuckerlösung Gährungserscheinungen hervorgerufen werden, ohne dafs sie jedoch in der gegohrenen Flüssigkeit Weingeist nachweisen konnten; es bildete sich dabei eine Säure. Gährung und Fäulnifs.

H. Delbrück (1) hat zur Entscheidung der wichtigen Frage über Bildung des Cyans einige Versuche angestellt; er bestätigt die Angaben von Desfosses und Fownes, sofern er eine schwache aber deutliche Cyanbildung beim Glühen von kohlens. Kali und Zuckerkohle in Stickgas wahrnahm. Er erhielt ferner Cyankalium beim Hinüberleiten von Stickoxyd über glühendes Kohlenoxydkalium, von Kohlensäure und Ammoniak oder auch von Kohlensäure und Stickgas über erhitztes Kalium, so wie beim Schmelzen von Kalium mit Stücken von kohlens. Ammoniak (2). Cyan- und Cyanverbindungen. Cyan und Paracyan.

Paracyan wird nach Delbrück nur durch Erhitzen von trockenem Cyanquecksilber rein erhalten; leitet man Blausäure in Cyankaliumlösung, oder versetzt man letztere, concentrirt, mit wenig Schwefelsäure, so erzeugt sich der braune, paracyanähnliche Körper in beträchtlicher Menge. Das bei Erhitzen von Cyansilber sich entwickelnde Gas

(1) J. pr. Chem. XLI, 161; Pharm. Centr. 1847, 667; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 296. — (2) Possoz und Boissière haben, wie im Bericht über technische Chemie erwähnt ist, die Cyanbildung auf Kosten des Stickstoffs der Atmosphäre zur Blutlaugensalz-Fabrikation benutzt.

Cyan und Paracyan.

fand D., im Widerspruch mit H. Thaulow, in Uebereinstimmung mit Liebig, L. Gmelin und Rammelsberg, vom gewöhnlichen Cyan nicht verschieden; das rückständige Paracyansilber zerfällt durch heftiges Glühen in Metall, das nur eine geringe und veränderliche Menge Kohlenstoff enthält, und in 1 Vol. Stickgas auf 1,66 Vol. Cyangas. Mellonsilber enthält der Rückstand nicht, da bei seinem Zusammenschmelzen mit Schwefelcyankalium kein Mellonkalium entsteht. Paracyan, aus Cyanquecksilber oder Cyansilber bereitet, wird von Salpetersäure nicht verändert; die braune, durch Einwirkung von Cyankalium auf Blausäure sich bildende Verbindung ist darin theilweise löslich, die Lösung wird durch Wasser, vollständiger durch Silberoxyd- und Bleioxydsalze, so wie durch Ammoniak gefällt. Verdampft man reines Paracyan mit Salpetersäure zur Trockene und erhitzt schwach, so wird es hellgelb, in Salpetersäure löslich und daraus durch Wasser fällbar.

Bei Erhitzen von Cyanquecksilber bleibt nur etwa $\frac{1}{12}$ des Cyangehalts als Paracyan im Rückstand; es verwandelt sich durch Glühen in einem Strom von Kohlensäure oder Stickgas in reines Cyangas; andere paracyanähnliche Körper hinterlassen dabei etwas Kohle. Durch Glühen in Wasserstoffgas zerfallen sie in Blausäure, Ammoniak und Kohle : $2\ C_2N + 4\ H = C_2NH + NH_3 + 2\ C$. — Trockenes Chlorgas erzeugt mit erhitztem Paracyan festes Chlorcyan; einmal condensirte sich ein weifser, in heifsem Wasser löslicher Körper, der erst nach dem Zusammenschmelzen mit kohlens. Natron einen Gehalt an Cyan und Chlor erkennen liefs. Schwefel ist ohne Wirkung auf Paracyan.

Blausäure.

Mohr (1) hat nachgewiesen, dafs bei einmaliger Destillation von 1 Th. Ferrocyankalium, $\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure und der gehörigen Menge Wasser bis zur Trockene 57—59 pC. von der dem Cyan des Cyankaliums entsprechenden Blausäuremenge übergehen; wurde die Destillation in einem

(1) Arch. Pharm. [2] LV, 11.

Strom von Wasserdampf vorgenommen, so gingen 86,49 pC. über, eine nahezu gleiche Quantität (85,6 pC.) bei zweimaliger Destillation von 3 Th. Salz und 2 Th. Vitriolöl; bei viermaliger Destillation wurde etwas mehr Blausäure erhalten, als dem Cyankalium entspricht, das rückständige Sediment betrug nur 21,16 pC. des Salzes und das Filtrat enthielt Eisenoxydsalz. Man kann demnach nicht sagen, der wievielste Theil des Cyans im Blutlaugensalz als Blausäure erhalten wird, da dies von der Art der Destillation abhängt; bei der officinellen Säure mufs der Gehalt des Destillats durch einen analytischen Versuch ermittelt werden. Blausäure.

Wurtz (1) erhielt durch Behandlung von wässeriger Blausäure mit Chlor und Verdichtung des durch Chlorcalcium getrockneten Dampfs in einer Kältemischung eine aus Chlorcyanwasserstoff, Salzsäure und Blausäure bestehende Flüssigkeit, welcher durch Schütteln mit dem 2—3fachen Vol. kalten Wassers die beiden letzteren entzogen werden. Nach einer neuen Destillation über Chlorcalcium stellt der reine Chlorcyanwasserstoff ein farbloses, dünnflüssiges, sehr ätzendes Liquidum dar, das die Augen stark zum Thränen reizt, bei + 20° siedet, mit violetter Flamme brennt, und dessen wässerige Lösung von salpeters. Silberoxyd weifs gefällt wird. Seine Formel ist $C_6N_3Cl_2H$, wonach er als eine Verbindung von Blausäure mit dem Chlorcyan $C_4N_2Cl_2$ betrachtet werden kann. Mit trockenem Chlorgas zerfällt er in Salzsäure und festes Chlorcyan $C_6N_3Cl_3$. Chlorcyanwasserstoff.

Behandelt man, nach Wurtz, Clorcyanwasserstoff mit Quecksilberoxyd (das man mit Chlorcalciumpulver gemengt und gut erkältet hat) und destillirt nach einigen Stunden im Wasserbade, so condensirt sich eine farblose, die Augen und Schleimhäute ebenfalls stark angreifende, bei + 16° siedende, bei — 7° krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. Ihr Dampf ist nicht entzündlich, ihre wässerige Lösung wird Flüssiges Chlorcyan.

(1) Compt. rend. XXIV, 437; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 307.

durch salpeters. Silberoxyd nicht gefällt; mit Kali zerfällt sie in Kohlensäure, Ammoniak und Chlorkalium oder vielmehr in Cyansäure und Salzsäure. Ihre Formel ist $C_4N_2Cl_2$.

Cyankalium. Nach Clemm (1) erhält man meist ein graues Cyankalium, wenn man Blutlaugensalz und kohlens. Kali bei heller Rothglühhitze so lange schmilzt, bis die Masse ruhig fliefst. Nimmt man aber den Tiegel aus dem Feuer, wenn sie schwache Rothglühhitze angenommen hat, klar geworden ist und eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten weifs erscheint, so hört die Gasentwickelung bald auf, und man kann nun, indem man durch gelindes Aufstofsen des Tiegels die Abscheidung des Eisens befördert, das Cyankalium durch einen erhitzten fein durchlöcherten eisernen Löffel in ein hohes, glattwandiges Gefäfs von Silber, Eisen oder Porcellan abgiefsen, in welchem man es langsam erkalten läfst. Graues Cyankalium kann man neuen Schmelzungen zusetzen und durch obiges Verfahren weifs erhalten.

Cyansaures Kali. Man bereitet sich das cyans. Kali nach Clemm (2) am zweckmäfsigsten, indem man der geschmolzenen und etwas erkalteten, aber noch flüssigen, Masse von 8 Th. Blutlaugensalz und 3 Th. kohlens. Kali nach und nach und mit der Vorsicht 15 Th. Mennige zusetzt, dafs die Temperatur sich nicht zu hoch steigert. Man setzt den Tiegel alsdann nochmals ins Feuer, rührt um, giefst aus und läfst erkalten. Will man das Salz zu Harnstoff verwenden, so laugt man geradezu mit kaltem Wasser aus, löst in dem letzten Waschwasser das schwefels. Ammoniak (bei obigen Verhältnissen 8 Th.), dampft die gemischten Flüssigkeiten ab und verfährt wie gewöhnlich. Vorhandenes Blutlaugensalz entfernt man leicht in der weingeistigen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von schwefels. Eisenoxyd und Abgiefsen

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 250; Pharm. Centr. 1847, 460. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 382.

der klaren Lösung von dem gebildeten Berlinerblau. 8 Th. wasserfreies Blutlaugensalz liefern so 4—5 Th. Harnstoff.

Cyanblei. L. Kugler (1) untersuchte den gelblichweifsen Niederschlag, der in einer Lösung von basisch essigs. Bleioxyd durch Blausäure unter Ammoniakzusatz ausgefällt wird und den man bisher für PbCy hielt. Er stellt dafür die Formel Pb Cy, PbO, HO auf, die indessen nicht mit den Resultaten seiner Analyse übereinstimmt. Er fand 87,22 pC. Blei, 5,07 Cyan und 1,53—1,80 Wasser. Diefs entspricht, wenn man letzteres als der Verbindung angehörendes Wasser berechnet, am nächsten der Formel 3 PbO, Pb Cy, HO. Sie verlangt 87,5 Blei, 5,4 Cyan und 1,8 Wasser.

Cyanquecksilber-Doppelsalze. H. Custer (2) hat die zahlreichen Doppelverbindungen des Cyanquecksilbers noch um einige vermehrt. Sie wurden durch Verdampfen der Lösungen der betreffenden Salze, in dem der Formel entsprechenden Gewichtsverhältnifs, krystallisirt erhalten. *Cyanquecksilber-Jodnatrium*, 2 Hg Cy, NaJ + 4 HO, bildet seidenglänzende vierseitige Prismen, die erst bei 210° alles Wasser verlieren, leicht in Wasser und Weingeist löslich sind und durch Mineralsäuren unter Entwickelung von Blausäure und Fällung von Quecksilberjodid zersetzbar sind. *Cyanquecksilber-Jodbarium*, 2 Hg Cy, BaJ + 4 HO, und *Cyanquecksilber-Jodstrontium*, 2 Hg Cy, SrJ + 6 HO, verhalten sich ähnlich und krystallisiren in quadratischen Tafeln; *Cyanquecksilber-Bromcalcium*, 2 Hg Cy, CaBr + 5 HO, ist ebenfalls leicht in Wasser und Weingeist löslich. Ein Doppelsalz von *Cyanquecksilber* mit *essigs. Natron*, HgCy + NaO, $C_4H_3O_3$ + 7 HO, konnte nur Einmal aus der Mutterlauge der Lösung beider Salze erhalten werden.

Doppelcyanüre. Verbindung mit Ammoniak. Vermischt man, nach Monthiers (3), eine ammoniakalische Auflösung eines Kupferoxydsalzes mit Ferrocyan-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 63; Pharm. Centr. 1848, 719. — (2) Arch. Pharm. [2] LVI, 1; Pharm. Centr. 1849, 3; Chem. Gaz. 1849, 101. — (3) J. pharm. [3] XI, 249; J. pr. Chem. XLI, 113; Pharm. Centr. 1847, 390; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 297.

Doppelcyanüre. Verbindung mit Ammoniak.

kalium, so fällt ein hellgelbes, krystallinisches Pulver nieder, das erst bei 130° Ammoniak, in noch höherer Temperatur Cyanammonium entwickelt. Es ist Ferrocyankupfer-Ammoniak, Cfy, 2 Cu + 2 NH_3 + HO (Cfy = Ferrocyan = $FeCy_3$). Dieselbe Verbindung ist schon von Bunsen (1) beschrieben worden, der aber den Wassergehalt nur halb so grofs darin annimmt. Im feuchten Zustande absorbirt diese Verbindung, so wie das Ferrocyankupfer (Cfy, 2 Cu + 9 HO), unter Wärmeentwickelung und grüner Färbung 39,1 pC. Ammoniak und wird zu Cfy, 2 Cu + 4 NH_3 + HO, das aber schon an der Luft einen Theil des Ammoniaks wieder verliert. Ferrocyanzink und Ferrocyansilber verhalten sich ähnlich.

Kaliumkupfercyanür.

Monthiers bereitet dieses, von Jttner entdeckte und von L. Gmelin und Rammelsberg näher untersuchte, Salz durch Einleiten von Blausäuredampf in Kalilauge, in welcher Kupferoxydhydrat suspendirt ist, bis letzteres gelöst und die Flüssigkeit farblos ist. M. bestätigt die von Rammelsberg gegebene Formel KCy, Cu_2 Cy. — Durch Einwirkung von Kali auf geschmolzenes Kupfercyanür entsteht nach Rammelsberg (2) ein Salz von der Formel 2 KCy + 3 Cu_2 Cy. Schwefels. Kupferoxyd giebt mit Ammoniumkupfercyanür (NH_4 Cy, Cu_2 Cy) einen anfangs gelben, dann unter Cyanentwickelung grün werdenden Niederschlag, welcher nach Monthiers NH_4 Cu Cy, 2 Cu_2 Cy, HO ist.

Ammoniumkupfercyanür.

Ferrocyankupfer und Ferrocyankupferkalium.

Nach Rammelsberg (3) erhält man nur durch Fällung von essig- oder schwefels. Kupferoxyd mit Ferrocyanwasserstoffsäure reines Ferrocyankupfer, das über Schwefelsäure getrocknet Cfy, 2 Cu + 7 HO ist; nach Monthiers Angabe enthält es 9 Aeq. Wasser. Tröpfelt man das Kupferoxydsalz in überschüssiges Ferrocyankalium, so erhält man nach Mosander die wasserfreie Verbindung Cfy, CuK, nach R. enthält sie 2 Aeq. Wasser und ist nach

(1) Pogg. Ann. XXXIV, 134. — (2) Pogg. Ann. LXXIII, 117. — (3) Pogg. Ann. LXXIV, 65; Pharm. Centr. 1848, 459.

der unwahrscheinlichen Formel Cfy, 2 Cu + KCy, FeCy + 2 HO zusammengesetzt. Tröpfelt man umgekehrt Ferrocyankalium in überschüssiges Blutlaugensalz, so entsteht Cfy, 2 Cu + Cfy, 2 K, 2 HO + 9 (Cfy, 2 Cu, 7 HO).

Ferridcyankalium.

Rieckher (1) empfiehlt zur Darstellung des Ferridcyankaliums eine verdünnte und kalte Lösung des gelben Salzes, einen langsamen Chlorstrom, bis die Farbe der Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte dunkelroth ist, rasches Eindampfen zur Trockne, Behandeln des Rückstandes mit dem vierfachen Gewicht Wasser und Einkochen des Filtrats auf die Hälfte. — Kolb (2) schlägt statt des Einleitens von Chlor den Zusatz von kleinen Portionen chlors. Kali's und Salzsäure zu der kochenden Lösung des gelben Salzes vor.

Ferridcyankalium als oxydirendes Mittel.

Die von Boudault (3) beschriebene oxydirende Wirkung des Ferridcyankaliums bei Gegenwart von Kali, wonach viele schwere Metalloxyde in höhere Oxydationsstufen, Oxalsäure in Kohlensäure übergeführt werden, ist von J. Mercer (4) (seiner Angabe nach schon früher, als Boudault's Versuche bekannt wurden) in der Kattundruckerei zum Bleichen des Indigs angewendet worden. Als Vorlesungsversuch tränkt man mit Indigblau gefärbten Kattun mit Ferridcyankalium, und taucht ihn dann in verdünnte Kalilauge. — Nach Monthiers (5) entwickelt sich, bei Behandlung von Ferridcyankalium mit Ammoniak, Stickgas, unter Bildung von Ferrocyankalium und Ferrocyanammonium.

Kobaltcyanverbindungen.

C. Zwenger (6) hat die den Ferridcyanverbindungen entsprechenden Verbindungen des Kobalts einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen. — Die *Kobaltidcyanwasserstoffsäure*, Co_2Cy_6, 3 H + HO, gewinnt man am besten durch

(1) Jahrb. pr. Pharm. XV, 1. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XVI, 332; Pharm. Centr. 1848, 592. — (3) J. pharm. [3] VII, 437; Berzelius' Jahresber. XXVI, 240. — (4) Phil. Mag. [3] XXXI, 126; Chem. Soc. Mem. III, 320; J. pr. Chem. XLII, 43. — (5) J. pharm. [3] XI, 254; J. pr. Chem. XLI, 118. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXII, 157; J. pr. Chem. XLIV, 173; Pharm. Centr. 1847, 625; J. pharm. [3] XII, 380; Chem. Gaz. 1847, 417.

Kobaltcyanverbindungen. Zerlegung von Kobaltidcyankupfer mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen der farblosen, vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit. Durch Zerlegung des Kobaltidcyankaliums in concentrirter wässeriger Lösung mit wenig überschüssiger concentrirter Schwefel- oder Salpetersäure, Zusatz von absolutem Alkohol und Umkrystallisiren der nach dem Verdampfen bleibenden Masse erhält man sie ebenfalls. Sie krystallisirt in zerfliefslichen, farblos durchsichtigen Nadeln, von stark saurem Geschmack. Sie zerlegt kohlens. Salze, löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung auf, und wird in wässeriger Lösung durch Kochen kaum zerlegt. Ueber 100° entweicht aus der Säure zuerst Wasser, dann Blausäure, blaus. und kohlens. Ammoniak; bei 250° bleibt ein blaues Pulver, das in noch höherer Temperatur in schwarzes Kohlenkobalt zerfällt. Die Kobaltidcyanwasserstoffsäure ist löslich in Alkohol, unlöslich in wasserfreiem Aether; durch Salzsäure, rauchende Salpetersäure und Königswasser wird sie nicht zersetzt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl zerfällt sie in Kohlenoxyd, Kohlensäure, schweflige Säure, schwefels. Ammoniak und schwefels. Kobaltoxydul; Wasserzusatz scheidet, vor der völligen Zersetzung, blafsrothes, beim Erwärmen unter Wasserverlust sich bläuendes Kobaltidcyankobalt, $Co_2 Cy_6, 3 Co + 12 HO$ ab. Das *Kobaltidcyankalium*, $Co_2 Cy_6$, 3 K, bildet sich, wie schon L. Gmelin, der Entdecker dieses Salzes, angiebt, durch Behandeln von Kobaltcyanür mit Cyankalium, oder von kohlens. Kobaltoxydul mit Kali und Blausäure, unter Entwickelung von Wasserstoffgas; bei Luftzutritt unter Absorption von Sauerstoff. Z. erhielt bei Behandlung von 100 Kobaltcyanür, Co Cy, 2 HO, mit Cyankalium 0,65 Wasserstoff; die Zersetzung nach der Formel $4 KCy + 2 CoCy + HO = Co_2 Cy_6, 3 K + KO + H$ verlangt 0,68. — Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure schlagen aus wässerigem Kobaltidcyankalium die Kobaltidcyanwasserstoffsäure nieder, mit heifser Schwefelsäure zerfällt es wie die letztere. *Kobaltidcyannatrium* $Co_2 Cy_6$, $3 Na + 4 HO$ wird wie

die beiden folgenden Salze durch sorgfältiges Neutralisiren von kohlens. Natron mit der Säure in leichtlöslichen langen, farblosen Nadeln erhalten, die bei 100° ihren ganzen Wassergehalt (11,25 pC.) verlieren. Es ist unlöslich in Alkohol. — *Kobaltidcyanammonium*, $Co_2 Cy_6, 3 NH_4 + HO$, krystallisirt in geschobenen vierseitigen Tafeln, die erst bei 225° in Cyanammonium, kohlens. Ammoniak und einen blauen Rückstand zerfallen. — *Kobaltidcyanbaryum*, $Co_2 Cy_6$, 3 Ba + 22 HO, bildet leichtlösliche, farblose, durchsichtige Prismen, welche bei 100° 23,29 pC. = 16 At. Wasser verlieren. — *Kobaltidcyankupfer*, $Co_2 Cy_6, 3 Cu + 7 HO$, durch Fällung eines löslichen Kupferoxydsalzes mit Kobaltidcyankalium oder auch der Säure, ist hellblau, durch fixe Alkalien unter Abscheidung von Kupferoxyd zerlegbar, und verliert bei 240° 12,94 pC. (berechn. 12,06) = 5 At. Wasser. Aus seiner Lösung in Ammoniak krystallisiren glänzende, lasurblaue, vierseitige Prismen mit achtflächiger Zuspitzung; sie sind *Kobaltidcyankupferammoniak*, $Co_2 Cy_6$, $3 Cu + 2 NH_3 + 5 HO$, das durch Säuren in Ammoniaksalz und Kobaltidcyankupfer, durch Alkalien wie letzteres zerlegt wird. — *Kobaltidcyankobalt*, $Co_2 Cy_6$, 3 Co + 14 HO, wird aus Kobaltoxydulsalzen durch Kobaltidcyankalium oder die Säure als hellrothes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver gefällt, das bei 220° seinen ganzen Wassergehalt (ber. 29,25 pC., gef. 28,93) verliert und dann intensiv blau ist. Es enthält 2 At. Wasser mehr als die durch Zersetzung der Säure entstehende analoge Verbindung. — *Kobaltidcyannickel*, $Co_2 Cy_6$, 3 Ni + 12 HO, wird nur durch Fällung eines Nickeloxydulsalzes mit überschüssiger Kobaltidcyanwasserstoffsäure rein erhalten; es ist frisch gefällt gallertartig, hellblau, nach dem Trocknen grünlichblau, von muschlichem Bruch. Aus der Lösung der frisch gefällten Verbindung in Ammoniak scheidet sich beim Verdunsten oder durch Zusatz von Weingeist in Wasser unlösliches *Kobaltidcyannickelammoniak*, $Co_2 Cy_6$, $3 Ni + 2 NH_3 + 7 HO$ ab. — Zersetzt man kohlens. Bleioxyd mit Kobaltidcyanwasserstoffsäure, so krystallisirt aus der Auflösung Kobaltcyanverbindungen.

Kobaltcyanverbindungen. neutrales *Kobaltidcyanblei*, $Co_2 Cy_6$, 3 Pb + 4 HO, in perlmutterglänzenden, in Alkohol unlöslichen Blättchen, die bei 100° 3 At. Wasser und bei 180° das übrige verlieren. Ihre wässerige Lösung giebt mit Ammoniak einen weifsen Niederschlag von basischem Kobaltidcyanblei, $Co_2 Cy_6$, 3 Pb + 6 PbO + 3 HO; die überstehende Flüssigkeit enthält nur Kobaltidcyanammonium. — *Kobaltidcyansilber*, Co_2Cy_6, 3 Ag, ist weifs, käsig, in Wasser und Säuren unlöslich; seine Auflösung in Ammoniak liefert beim Verdunsten farblose durchsichtige Säulen von *Kobaltidcyansilberammoniak*, $Co_2 Cy_6$, 3 Ag + NH_3 + HO, das in Wasser unlöslich ist und erst bei 170° seinen Gehalt an Wasser und Ammoniak abgiebt (1).

Platincyanverbindungen. B. Quadrat (2) hat eine Reihe von Platincyanverbindungen beschrieben, über deren wirkliche Existenz indessen weitere Untersuchungen noch zu entscheiden haben.

Das Gmelin'sche, durch Glühen von Platinschwamm mit Blutlaugensalz bereitete, Platincyankalium hat, nach den von dem Entdecker und von Rammelsberg ausgeführten Analysen, die auch von Quadrat bestätigt werden, im wasserfreien Zustande die Formel KCy, PtCy. Knop erhielt durch vorsichtige Behandlung der gesättigten Lösung dieses Salzes mit Chlor oder Königswasser die kupferrothe Verbindung 2KCy, Pt_2Cy_3, das Kaliumplatinsesquicyanür, das nach L. Gmelin (Handb. IV, 440) wahrscheinlich KCy, Pt Cy_2 ist.

Trägt man, nach Quadrat, Platinchlorür in überschüssiges Cyankalium ein und verdampft die Lösung, so erhält man dünne, lange, vierseitig prismatische Krystalle, die bei durchfallendem Lichte gelb, bei auffallendem lebhaft blau sind. Die Analyse des wasserfreien Salzes führte Q. zu der Formel $Pt_5K_6 Cy_{11}$ = 5 (Pt KCy_2) + KCy, krystallisirt enthält es 21 At. (15,98 pC.) Wasser, von denen

(1) Es mag hier angeführt werden, dafs Kobaltidcyankalium die salpeters. Quecksilbersalze weifs fällt, Quecksilberchlorid aber sich damit ohne Trübung mischt. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 164; Pharm. Centr. 1848, 97; J. pharm. [3] XII, 457.

18 At. (14,03) bei 100° weggehen. Kocht man dieses Salz mit Schwefelsäure, so fällt gelbes Platincyanür nieder, aus dem durch Auflösen in Cyankalium die ursprüngliche Verbindung wieder entsteht. Es ist löslich in 3 Th. Wasser, auch in Alkohol und Aether; durch Quecksilberoxydsalze wird es weifs, durch überschüssiges salpeters. Quecksilberoxydul smalteblau gefällt. Mit Kupfervitriol entsteht die in Wasser und Säuren unlösliche lichtgrüne Kupferverbindung 5 ($PtCuCy_2$), CuCy, aus welcher durch Kochen mit kohlens. Natron, mit ätzendem Baryt, Strontian und Kalk die correspondirenden Salze dieser Basen 5 ($PtNaCy_2$), NaCy + 28 HO, 5 ($PtBaCy_2$), BaCy + 22 HO und 5 ($PtCaCy_2$), CaCy + 27 HO erhalten werden; durch Zersetzung des Kalisalzes mit schwefels. Ammoniak und der Barytverbindung mit schwefels. Magnesia lassen sich das *Platincyanammonium* 5 ($PtNH_4Cy_2$), NH_4Cy und das *Platincyanmagnesium* 5 ($PtMgCy_2$), MgCy + 19 HO darstellen. Digerirt man die Kupferverbindung mit Ammoniak, so erhält man beim Verdunsten blaue Nadeln, die annähernd = $PtCuCy_2$, 2 NH_3 + HO gefunden wurden. Mit Schwefelwasserstoff zerfällt das Platincyankupfer in Schwefelkupfer, Blausäure und in *Platincyanwasserstoffsäure*, $PtCy_2H$, die in wasserhaltigen, blauschwarzen oder grüngelb-goldglänzenden Prismen krystallisirt, kohlens. Salze zerlegt, mit Ammoniakgas gelbes Platincyanammonium erzeugt, und mit Schwefelsäure in gelbes Platincyanür und Blausäure zerfällt.

Platincyanverbindungen.

Nach einer spätern Mittheilung desselben Chemikers (1) enthält die so bereitete Platincyanwasserstoffsäure so wie die damit dargestellten Salze eine Schwefelcyanverbindung, und durch directe Behandlung des Platincyankupfers (aus dem Gmelin'schen Salz mit Kupfervitriol dargestellt) mit gebrannter Magnesia oder Barytwasser erhält man Platincyanmagnesium oder Platincyanbaryum, welche der Kaliumverbindung proportional zusammengesetzt sind. Hiermit stimmen die Analysen der nach dieser Angabe von Bau-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 249.

Platincyanverbindungen.

mert (1) dargestellten Verbindungen überein. Nach dem Auskrystallisiren dieser letzteren bleiben, nach Quadrat, in der Mutterlauge Salze, deren Zusammensetzung von der der Kaliumverbindung abweicht; sie sind farblos und in Alkohol weit löslicher. — Laurent hält ebenfalls die Quadrat'schen Salze für analog zusammengesetzt mit dem Gmelin'schen Platincyankalium und den demselben correspondirenden Verbindungen; nach dem Vorhergehenden kann man es aber für gewifs halten, dafs noch andere Verbindungen bei ihrer Darstellung entstehen, welche wahrscheinlich mit den eigentlichen Platincyanmetallen Doppelverbindungen bilden.

Quecksilberplatincyanür-salpetersaures Quecksilberoxydul.

Der smalteblaue Niederschlag, welchen salpeters. Quecksilberoxydul in Kaliumplatincyanür bildet, hat nach Rammelsberg (2) die Formel $Hg_2O, NO_5 + 5 HgCy, PtCy + 10 HO$; er wird durch Wasser in beide erstere Bestandtheile zerlegt. — Quadrat hält das aus seiner Kaliumverbindung bereitete blaue Salz für eine Verbindung von Platincyanquecksilber, $5 (PtHgCy_2)$, $HgCy$, mit veränderlichen Mengen von salpeters. Quecksilberoxydul.

Cyanverbindungen. Ansichten über ihre Constitution.

Ueber die Constitution der Ferrocyanverbindungen hat man bis jetzt drei Ansichten aufgestellt. Nach der einen ist

das Ferrocyankalium $= C_2NFe + 2 C_2NK + 3 HO$

das Ferrocyankaliumbaryum $\left\{\begin{matrix} C_2NFe + 2 C_2NK \\ C_2NFe + 2 C_2NBa \end{matrix}\right\} + 6 HO$

das Berlinerblau $3 C_2NFe + C_6N_3Fe_2 + 9HO$.

Die andere Ansicht stellt als Radicale das Ferrocyan $= C_6N_3Fe$, Ferricyan $= C_{12}N_6Fe_2$, Platinocyan $= C_4N_2Pt$, Platinicyan $= C_{10}N_5Pt_2$ u. s. w. auf; die dritte Ansicht endlich nimmt ein polymeres Cyan, C_2N; C_4N_2, C_6N_3.... $C_{12}N_6$ u. s. f. an, dessen Verbindungen man nach Laurent (3) sämmtlich auf die Formel C_2NM (nach Laurent-Gerhardt'schen Atomgewichten $C_2N_2M_2$) zurückführen kann, worin M die Summe der Aequivalente von 2 bis 3 ver-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 250. — (2) Pogg. Ann. LXXIII, 117; J. pr. Chem. XLI, 184; Berl. Acad. Ber. 1847, 115. — (3) Compt. rend. XXVI, 294; Pharm. Centr. 1848, 423; J. pr. Chem. XLII, 128.

Cyanverbindungen. Ansichten über ihre Constitution.

schiedenen Metallen bezeichnet. Wir geben hier ein Beispiel der Laurent'schen Formeln, worin C = 6, N = 7, H = ½ und das Atomgew. der Metalle halb so grofs, als gewöhnlich, genommen ist, und erinnern daran, dafs L. das Eisenoxydul OFe_2 (wo Fe_2 = Fe nach dem sonst hier dafür angenommenen Atomgewicht), das Eisenoxyd Of_2 (wo f_2 = ⅔ Fe nach dem sonst hier dafür angenommenen Atomgewicht) schreibt (wonach also das Eisen im Oxyd ein Atomgewicht hat, das nur ⅔ von dem des Eisens im Oxydul beträgt), und das Atomgewicht des Platins im Oxydul = OPt_2 doppelt so grofs annimmt, als im Oxyd = $O\,pt_2$.

Ferrocyanüre $C_2N_2Fe_{2/3}M_{4/3}$.
Ferrocyankalium $C_2N_2Fe_{2/3}K_{4/3} + HO$.
Ferrocyankaliumbaryum $C_2N_2Fe_{2/3}Ba_{2/3}K_{2/3} + HO$.
Berlinerblau $C_2N_2Fe_{1/3}\,f_{2/3} + 2\,HO$.
Ferricyanüre C_2N_2fM.
Kobaltcyanüre C_2N_2CoM.
Platinocyanüre C_2N_2PtM.
Platini-platinocyanüre $C_2N_2Pt_{2/3}\,pt_{1/3}M_{4/3}$.

Dafs dies lediglich andere Ausdrücke für bekannte Zusammensetzungen sind, welche eine neue Theorie nicht einschliefsen oder begründen, ist klar.

Cyanverbindungen. Verhalten in höherer Temperatur.

Rammelsberg (1) hat das Verhalten einer Reihe von Cyanverbindungen in höherer Temperatur untersucht. — *Cyansilber* verwandelt sich in Paracyansilber, unter Entwickelung der Hälfte des Cyans in Gasform, das nicht, wie H. Thaulow angab, andere Eigenschaften als das gewöhnliche Cyangas besitzt (2). *Cyanzink* und *Cyankupfer* hinterlassen ebenfalls reine Paracyanmetalle; *Cyannickel*, *Cyankobalt* hinterlassen eine schwarze Masse, die auf 6 Aeq. Metall 12 Aeq. Kohlenstoff und 1 Aeq. Stickstoff enthält, und die als Paracyan- und Kohlenmetall zu betrachten ist; *Ferrocyanwasserstoffsäure* liefert anfangs Wasser und Blau-

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 80; Berl. Acad. Ber. 1847, 115; J. pr. Chem. XLI, 180; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 298; Pharm. Centr. 1847, 59. — (2) Vergl. Liebig in den Ann. Ch. Pharm. L, 357.

Cyanverbindungen. Verhalten in höherer Temperatur.

säure, und das rückständige *Eisencyanür* zerfällt ebenfalls in Paracyan- und Kohleneisen, auf 12 Aeq. Eisen 20 Aeq. Kohlenstoff und 5 Aeq. Stickstoff enthaltend. *Ferrocyankalium* hinterläfst, wie schon Berzelius nachgewiesen, Cyankalium und Kohleneisen FeC_2. *Ferrocyancalcium* und *Ferrocyanzink* verhalten sich ebenso; *Ferrocyanblei* entwickelt $\frac{1}{3}$ des Kohlen- und $\frac{1}{2}$ des Stickstoffgehalts als Cyan- und Stickgas; der Rückstand ist Paracyanblei und Paracyaneisen, gemengt mit Kohle. *Ferrocyankupfer* liefert bei 150° Cyangas, indem ein bräunlichschwarzes Gemenge von Paracyankupfer und Paracyaneisen mit Kohle bleibt. *Berlinerblau* (aus Eisenoxydsalz und Blutlaugensalz bereitet, also etwas kaliumhaltig), das lufttrocken 18 Aeq., bei 160—170° aber 9 At. Wasser zu enthalten scheint und bei 250° wasserfrei wird, hinterläfst einen (etwa 60 pC. des letzteren betragenden) Rückstand, der etwa 15 pC. Stickstoff enthält (auf 7 Aeq. Metall 7 Aeq. Kohle und 3 Aeq. Stickstoff), und demnach als ein Gemenge von Paracyaneisen und Kohleneisen anzusehen ist.

Cyanquecksilber; Zersetzung durch Chlor.

Cyanquecksilber zersetzt sich, nach den Untersuchungen von Bouis (1), wenn man seine gesättigte und heifse wässerige Lösung im Sonnenlicht mit überschüssigem Chlor behandelt, in Chlorquecksilber, Salzsäure und Salmiak, die im Wasser gelöst bleiben, in Chlorcyan, Kohlensäure und Stickstoff, die entweichen, und in eine, $\frac{1}{4}$ des Cyanquecksilbers betragende, gelbe, ölartige Flüssigkeit, für welche Bouis die Formel $C_{12}N_4Cl_{14} = C_8N_4Cl_8, C_4Cl_6$ aufstellt. Sie riecht äufserst heftig, zu Thränen reizend, schmeckt ätzend, ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, aber leicht davon zersetzbar unter Bildung von Salzsäure, Kohlensäure und Stickgas (2). In Alkohol und Aether ist sie auflöslich. Mit der Zeit setzt sie, unter Entfärbung, Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 ab. Beim Erhitzen explodirt sie heftig,

(1) Ann. ch. phys. [3] XX, 446; J. pr. Chem. XLII, 45; Pharm. Centr. 1847, 778; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 305. — (2) Beim Einleiten von Chlor in eine Mischung von knallsaurem Silberoxyd und Wasser entsteht ein Körper von sehr ähnlichen Eigenschaften.

beim mäfsigen Erwärmen zerfällt sie in Stickgas, etwas Kohlensäure und in eine farblose, bei längerem Stehen Krystalle von Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 absetzende Flüssigkeit, die im reinen Zustande nach Bouis die Formel $C_{20}N_4Cl_{22} = C_8N_4Cl_4 + 3\ C_4Cl_6$ hat. Cyanquecksilber; Zersetzung durch Chlor.

Erwärmt man die gelbe Verbindung, $C_{12}N_4Cl_{14}$, mit starker Salpetersäure gelinde, so entwickeln sich unter äufserst heftiger Einwirkung Stickgas, Kohlensäure, salpetrige Dämpfe, während sich in der Vorlage Chlorkohlenstoff und eine im reinen Zustande farblose, sehr flüchtige, weit heftiger als die vorhergehenden riechende Flüssigkeit verdichtet, für welche Bouis die Formel $C_{12}N_4Cl_{14}O_4 = C_8N_4O_4Cl_8, C_4Cl_6$ aufstellt. Sie wäre darnach ein einfaches Oxydationsproduct der ersteren Flüssigkeit.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf das gelbe Oel entsteht unter Gasentwickelung, neben Salmiak und Chlorkohlenstoff, ein rother, in Wasser, Alkohol und Aether wenig löslicher, pulveriger Körper, dessen Natur nicht weiter ermittelt ist. — Mit Kalium detonirt die gelbe Flüssigkeit sehr heftig.

Die schon von Stenhouse widerlegte Angabe Aimé's, dafs bei der Einwirkung des Chlors auf in Alkohol oder Holzgeist gelöstes Cyanquecksilber eine Chlorcyanverbindung des Aethyls oder Methyls erzeugt werde, hat auch Bouis (1) unrichtig befunden. Er zeigte, dafs die Zersetzung des Alkohols oder Holzgeists in die S. 486 beschriebenen Producte unabhängig von der des Cyanquecksilbers ist, dessen Cyan dabei vollständig in Kohlensäure, Chlorcyan und Salmiak zerfällt.

Fritzsche (2) hält die von Berzelius (3) aufgestellte, von Liebig (4) bekämpfte Ansicht, dafs die Knallsäure eine gepaarte Säure sei, worin ein Stickstoffmetall, aus Knallsäuren. Constitution und Nomenclatur.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXI, 111; J. pr. Chem. XLII, 301; Pharm. Centr. 1847, 815. 902; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 316. — (2) Petersb. Acad. Bull. VII, 42; J. pr. Chem. XLIV, 150. — (3) Ann. Ch. Pharm. L, 426. — (4) Ann. Ch. Pharm. L, 429.

Knallsäuren. gleichen Aeq. beider Elemente bestehend, mit der hypothetischen Säure $C_4 NO_3$, HO verbunden wäre, für den »allen Anforderungen genügenden Ausdruck ihrer Constitution«, die durch die Entdeckung der Osman-Osmiumsäure, womit die Existenz der fraglichen Stickstoffmetalle aufser Zweifel gesetzt sei, eine mächtige Stütze erhalten habe. Er wünscht die in Folge dieser Ansicht von Berzelius vorgeschlagenen Benennungen : *Silber-*, *Quecksilber-Zinkknallsäure*, durch rationellere zu ersetzen, die, nach dem Berzelius'schen Nomenclaturprincip für die Producte der trocknen Destillation angepafst, also lauten : *Argentan-*, *Mercuran-*, *Cupran-*, *Zincan-Tetransäure.* — Diese Ansicht läfst sich mit den folgenden Thatsachen nicht leicht in Uebereinstimmung bringen.

J. H. Gladstone (1) hat Liebig's Angabe (2), dafs das knalls. Kupferoxyd-Ammoniak bei seiner Zerlegung mit Schwefelwasserstoff in Harnstoff und Schwefelcyanammonium zerfalle, durch die Analyse bewiesen. Er hat beide Zersetzungsproducte, den Harnstoff als oxals. Salz, die Schwefelblausäure als Schwefelcyansilber, der Analyse unterworfen. Demnach zersetzten sich 1 At. knalls. Kupferoxyd-Ammoniak und 3 At. Schwefelwasserstoff zu 1 At. Schwefelkupfer, 1 At. Harnstoff, 1 At. Schwefelblausäure und 2 At. Wasser :

$$C_4N_2O_2, NH_4O, CuO + 3 SH = CuS + C_2N_2H_4O_2 + C_2N S_2H + H_2O_2.$$

Cyanursäure. Erhitzt man, nach de Vry (3), salzs. Harnstoff auf 145°, so zerfällt er in Salmiak und in reine Cyanursäure. Bei 320° entsteht das von Liebig und Wöhler entdeckte Zersetzungsproduct des Harnstoffs $C_6N_4H_4O_4$. — Wurtz (4) empfiehlt als beste Bereitungsmethode der Cyanursäure die Zersetzung von geschmolzenem Harnstoff durch trocknes Chlorgas. Die Producte sind Cyanursäure, Salmiak, Salz-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 1; Pharm. Centr. 1848, 637. — (2) Vgl. Lancet, December 1844. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXI, 249; J. pr. Chem. XL, 498; Pharm. Centr. 1847, 448. — (4) Compt. rend. XXIV, 436; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 307.

säure und Stickstoff; erstere erhält man durch Waschen der Masse mit kaltem Wasser. Cyanursäure.

Nach Liebig ist die Cyanursäure eine dreibasische Säure, in der aller Wasserstoff in der Form von (im Silbersalz) vertretbarem Wasser enthalten ist, $= C_6N_3O_3 + 3HO$. Wöhler (1) hält, in Folge der näheren Untersuchung ihrer Salze, dieselbe für eine zweibasische Säure $= C_6N_3HO_4 + 2HO$, für eine gepaarte Cyansäure, worin der mit Cyansäurehydrat oder der unlöslichen Cyanursäure isomere Paarling — C_2HNO_2, das Berzelius'sche Urenoxyd — mit 2 Aeq. Cyansäure verbunden ist.

Cyanurs. Silberoxyd, $C_6N_3HO_4$, 2 AgO, entsteht durch Auflösen von kohlens. Silberoxyd in siedendheifser überschüssiger Cyanursäure, oder durch Eintröpfeln von cyanurs. Ammoniak in eine überschüssige heifse Lösung von salpeters. Silberoxyd, oder am sichersten durch Vermischen heifser Auflösungen von Cyanursäure und essigs. Silberoxyd. Es ist ein farbloses, krystallinisches Pulver, das über 200° zersetzt wird, in Wasserstoffgas aber schon bei 100° in violettschwarzes Oxydulsalz übergeht. Es ist unlöslich in Wasser und Essigsäure, leicht zersetzbar durch Salpetersäure. Durch Digestion mit concentrirtem Ammoniak verwandelt es sich, ohne sich aufzulösen, in das Salz $C_6N_3HO_4$, 2 AgO + 2 NH_3, das zwischen 200 und 300° alles Ammoniak verliert. Durch Digestion mit Kalilauge verwandelt sich das cyanurs. Silberoxyd in eine Verbindung, worin wahrscheinlich ½ der Basis Kali ist.

Versetzt man, nach Liebig's Vorschrift zur Darstellung des dreibasisch cyanurs. Silberoxyds, eine siedende Lösung von Cyanursäure mit überschüssigem Ammoniak und dann mit salpeters. Silberoxyd, so fällt ein aus mikroscopischen Prismen bestehendes, mit Kali Ammoniak entwickelndes Salz nieder, das bei 300° getrocknet, wo-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXII, 241; Pharm. Centr. 1847, 641; J. pharm. [3] XII, 375. Laurent's Bemerkungen Ann. ch. phys. [3] XXIII, 114; J. pr. Chem. XLV, 171.

Cyanursäure. durch es ammoniakfrei wird, 70,55 pC. Silber liefert, Wasserstoff als wesentliches Element enthält, und $C_6N_3HO_4$, 3 AgO ist. — Die von diesem Salze heifs abgelaufene Flüssigkeit setzt beim Erkalten eine weifse Verbindung ab, die nach Wöhler wahrscheinlich die Formel $C_6N_3HO_4$, 3 AgO + $C_6N_3HO_4$, 3 NH_4O hat (berechnet 49,9, gefunden 49,4 pC. Silber), und bei 250° 2 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser verliert. Sie entsteht auch, wenn man salpeters. Silberoxyd und krystallisirtes cyanurs. Ammoniak heifs vermischt und den Niederschlag mit der Flüssigkeit kocht. — *Cyanurs. Bleioxyd*, $C_6N_3HO_4$, 3 PbO + 2 HO, bildet sich beim Eintragen von frisch gefälltem kohlens. Bleioxyd in heifse überschüssige Cyanursäure, beim Fällen von essigs. Bleioxyd mit cyanurs. Ammoniak und mit Cyanursäure, oder am sichersten beim Eintropfen von basisch essigs. Bleioxyd in überschüssige siedendheifse Cyanursäurelösung. Es bildet mikroscopische Prismen mit schief angesetzten Endflächen, beim Erhitzen in Wasserstoff in Cyanammonium, Harnstoff und metallisches Blei zerfallend. Durch Kochen mit salpeters. Silberoxyd entsteht daraus ein Salz von der Formel $C_6N_3HO_4$, 2 AgO, PbO + HO. — *Kupfersalze* der Cyanursäure liefsen sich nicht von bestimmter Zusammensetzung erhalten; beim Vermischen von Cyanursäure mit schwefels. Kupferoxyd, beide in verdünnter ammoniakalischer Lösung, scheidet sich ein veilchenblaues, in Wasser unlösliches Salz ab, das unter dem Mikroscop als amethystfarbene vierseitige Prismen mit zwei breiteren Seitenflächen und zweiflächiger Zuschärfung erscheint, und wahrscheinlich = $C_6N_3HO_4$, 2 CuO + 2 NH_3 + 3 HO ist. — Tröpfelt man Barytwasser in eine siedende Lösung von Cyanursäure, so lange der entstehende Niederschlag sich wieder löst, so erhält man ein krystallinisches saures *Barytsalz*, $C_6N_3HO_4$, 2 BaO + $C_6N_3HO_4$, 2 HO + 4 HO, welches die 4 At. Krystallwasser bei 280° verliert. Das neutrale Salz, $C_6N_3HO_4$, 2 BaO + 3 HO, fällt aus heifser Cyanursäurelösung auf Zusatz von Chlorbaryum und

Ammoniak oder überschüssigem Barytwasser nieder. — Das schwer lösliche *Kalisalz* ist nach Wöhler $C_6N_3HO_4$, $2KO + C_6N_3HO_4$, 2 HO; das durch Wasser zersetzbare $C_6N_3HO_4$, 2 KO. — Mit der Ansicht von Wöhler über die Constitution der Cyanursäure stehen die Untersuchungen von Wurtz (1) nicht in Einklang, sofern dieser für den Cyanursäureäther die Formel $C_6N_3O_3 + 3C_4H_5O$ und für die entsprechende Methylverbindung die Formel $C_6N_3O_3$, $3C_2H_3O$ fand.

Liebig (2) hat gezeigt, dafs das Cyanammonium den höheren Schweflungsstufen des Schwefelammoniums den Schwefelüberschufs, welchen sie mehr als das Einfach-Schwefelammonium enthalten, unter Bildung von Schwefelcyanammonium entzieht, und darauf eine Methode zur Darstellung der letzteren Verbindung gegründet. Folgende Verhältnisse sind vortheilhaft : Man sättigt 2 Th. wässriges Ammoniak von 0,95 spec. Gew. mit Schwefelwasserstoff, mischt das erhaltene Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium mit 6 Th. desselben wässrigen Ammoniaks, und setzt dieser Mischung 2 Th. Schwefelblumen und das Destillat von 6 Th. Blutlaugensalz, 3 Th. Vitriolöl und 18 Th. Wasser zu. Diese Mischung digerirt man im Wasserbade, bis sich der Schwefel nicht mehr vermindert und die Flüssigkeit gelb geworden ist; man erhitzt sie sodann zum Sieden solange, bis das Schwefelammonium entfernt und die Flüssigkeit wieder farblos ist. Man filtrirt nun und verdampft zur Krystallisation, wo man 3½ bis 3¾ Th. blendend weifses Salz erhält. Es bleibt ½ Th. Schwefel ungelöst. Schwefelcyanammonium.

Das sogenannte Schwefelcyan (aus Schwefelcyankalium durch Chlor dargestellt) wurde von A. Jamieson (3) der Analyse unterworfen, nachdem er es solange mit siedendem Wasser behandelt hatte, bis das Filtrat durch Eisensalze Mellonverbindungen.

(1) Compt. rend. XXVI, 268. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXI, 126; Pharm. Centr. 1847, 303. — (3) Ann. Ch. Pharm. LIX, 339.

Pseudoschwefelcyan und Schwefelmellonwasserstoff.

nicht mehr geröthet wurde. Zu dieser Behandlung gehören viele Tage, indem es sonst nicht gelingt, die Ueberschwefelblausäure, welche in Wasser sehr schwer löslich ist und deren Entstehung bei der Darstellung des gelben Körpers nicht vermieden werden kann, davon zu trennen. Jamieson fand das Pseudoschwefelcyan nach der Formel $C_4 N_2 S_4 H + HO$ zusammengesetzt, wonach es betrachtet werden kann als eine Verbindung von Schwefelcyan mit Schwefelcyanwasserstoff und Wasser zu gleichen Aequivalenten, $C_2NS_2 + C_2NS_2H + HO$, oder als 2 At. Schwefelcyanwasserstoffsäure, welcher 1 H entzogen und 1 HO zugetreten ist (1). Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff - Schwefelkalium zerfällt das Pseudoschwefelcyan nach Jamieson in Schwefelcyankalium, Schwefelmellonkalium, Fünffach - Schwefelkalium, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Zur Erklärung der Bildung des Schwefelmellonkaliums stellte J. folgende Gleichung auf, in welcher dieser Körper von dem Schwefelcyan, das in dem Pseudoschwefelcyan mit Schwefelcyanwasserstoff verbunden gedacht werden kann, abgeleitet ist :

$$\underbrace{C_8N_4S_8}_{\text{Schwefelcyan.}} + 4(KS,HS) + 6HO = \underbrace{C_6N_4S_4H_3K}_{\text{Schwefelmellonkalium.}} + 7HS + KS_5 + 2(KO,CO_2).$$

Zur Erklärung der Zersetzung des Pseudoschwefelcyans, welche Jamieson sich nicht zur besonderen Aufgabe gewählt hatte, hätte der Gleichung noch hinzugefügt werden müssen: $C_8 N_4 S_8 H_4 + 4 (KS, HS) = C_8 N_4 S_8 K_4 + 8 HS$; nach seiner Ansicht bedurfte die Bildung des Schwefelcyankaliums keiner besonderen Erläuterung. Gerhardt und Laurent hatten für die Zusammensetzung des Pseudoschwefelcyans die Formel $C_6 N_3 S_6 H$ angenommen, und erklären (2) die Entstehung des Schwefelmellonkaliums nach folgender Gleichung : $2 C_6N_3S_6H + 4HO = C_6N_4S_4H_4 + 2 C_2NS_2H + 2 CO_2 + S_4$. Sie nehmen demnach an,

(1) L. Gmelin's Bemerkung (Handb. IV, 489) kann nur auf den Wassergehalt und nicht auf die Zusammensetzung des wasserfrei gedachten Pseudoschwefelcyans bezogen werden. — (2) J. pharm. [3] XI, 228; Ann. ch. phys. [3] XX, 118.

dafs das Pseudoschwefelcyan in diesem Zersetzungsprocefs in Schwefelmellonwasserstoffsäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure, Kohlensäure und Schwefel zerfalle. Dieses ist gleichfalls die Ansicht von Jamieson. Sonderbarerweise glauben aber G. und L. durch ihre Gleichung ihre Formel des Pseudoschwefelcyans wahrscheinlicher gemacht zu haben, und sehen darin eine Stütze ihrer Ansicht für dessen Zusammensetzung; allein Jamieson's Formel erklärt die Zersetzung auf eine gleich einfache Weise : $4\,C_4N_2S_4H_2O = C_6N_4S_4H_4 + 4\,(C_2NS_2H) + 2\,CO_2 + S_4$. Nach J. geht die Hälfte, nach L. und G. nur ein Drittel des Kohlenstoffs des Pseudoschwefelcyans in Schwefelblausäure über; eine Bestimmung der aus einer gewogenen Menge Pseudoschwefelcyan gebildeten Schwefelblausäure wäre geeignet, die Richtigkeit der einen oder der anderen Ansicht darzuthun. — Die Schwefelmellonwasserstoffsäure ist nach L. und G. Harnstoff-Ammelid (1), in dem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist : Pseudoschwefelcyan und Schwefelmellonwasserstoff.

Harnstoff-Ammelid	$C_6N_4H_4O_4$
Schwefelmellonwasserstoff	$C_6N_4H_4S_4$.

Liebig (2) hat die Darstellung von Mellonkalium genauer beschrieben. In reines, in einer tubulirten Retorte zum Schmelzen gebrachtes Schwefelcyankalium trägt man, unter Verstärkung des Feuers, nach und nach rohes Mellon (etwa ¼ bis ⅓ vom Gewicht des Schwefelcyankaliums) ein, wobei sich Schwefel, ammoniakalische Producte und Schwefelkohlenstoff verflüchtigen. Man erhält die anfangs dickflüssige Masse in schwach glühendem, ruhigem Flufs, so lange noch entzündbares, beim Brennen nach schwefliger Säure riechendes Gas entweicht und bis die Entwickelung von Cyangas beginnt. Wenn die Operation gelungen ist, so bilden sich während des Erkaltens der geschmolzenen Masse, bei einer über dem Schmelzpunkte des Schwefelcyankaliums liegenden Temperatur, aus feinen, sternförmig vereinigten Mellonkalium.

(1) Liebig u. Wöhler in den Ann. Ch. Pharm. LIV, 371. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXI, 262; J. pr. Chem. XL, 497; Pharm. Centr. 1847, 495.

Mellonkalium. Nadeln bestehende Krystallgruppen; tritt dies nicht ein, so war die Temperatur nicht hoch genug, oder die Menge des eingetragenen Mellons zu gering. Man behandelt die Masse nun mit siedendem Wasser, filtrirt und läfst erkalten, wo man einen weifsen, aus verfilzten Nadeln bestehenden Brei von wasserhaltigem Mellonkalium erhält, das man durch Auswaschen mit Alkohol und Umkrystallisiren vom Schwefelcyankalium befreit.

Kakodyl der Buttersäure. Wöhler (1) hat gezeigt, dafs bei der trockenen Destillation von gleichen Theilen butters. Kali und arseniger Säure ein ölartiger, farbloser, an der Luft orangegelb und dann dunkelbraun werdender Körper sich bildet, welcher sehr ekelhaft kakodylähnlich riecht, sich nicht von selbst an der Luft entzündet, und mit Quecksilberchlorid eine geruchlose, weifse Verbindung eingeht. W. läfst es unentschieden, ob dieser Körper eine dem Kakodyloxyd analoge Verbindung oder Kakodyloxyd selbst sei.

Säuren und dahin Gehöriges. Mellithsäure. Ueber die Mellithsäure haben Erdmann u. Marchand und Schwarz Untersuchungen veröffentlicht. — Erdmann und Marchand (2) fanden bei der Bereitung der Mellithsäure und ihrer unlöslichen Salze aus dem nach dem bekannten Verfahren dargestellten melliths. Ammoniak immer eine Beimengung von Ammoniak. Um eine reine Säure zu erhalten, zersetzten sie das Ammoniaksalz durch Kochen mit überschüssigem Baryt, digerirten das Barytsalz mit Schwefelsäure, und befreiten die erhaltene Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser von der Schwefelsäure. Reine Säure wird auch erhalten durch Zersetzen von ammoniakhaltigem Bleioxydsalz mit Schwefelwasserstoff, Fällen der sauren

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 127; Pharm. Centr. 1849, 156. — (2) J. pr. Chem. XLIII, 129; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 327; Pharm. Centr. 1848, 233; J. pharm. [3] XIV, 68.

Flüssigkeit mit essigs. Bleioxyd, Auswaschen des Niederschlags und abermaliges Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, und Wiederholen dieser Operationen. Zur Darstellung der unlöslichen Salze wurden die neutralen Lösungen der Basen mit reiner freier Säure gefällt. — *Melliths. Silberoxyd* hält hartnäckig eine kleine Menge von Ammoniak und Wasser zurück; das krystallinisch glänzende schuppige Pulver erscheint unter dem Mikroscop als farblose durchsichtige quadratische Tafeln, es verpufft bei dem Erhitzen ohne Electricität zu entwickeln; das lufttrockene Salz gab bei der Analyse noch nicht 1 pC. Wasser, und die Formel AgO, C_4O_3 mufs dafür beibehalten werden; das reine Salz verändert sich bei 180° noch nicht, das ammoniakhaltige aber schwärzt sich partiell bei dieser Temperatur unter Wasserbildung. — Auch das *melliths. Bleioxyd*, PbO, C_4O_3, hält etwas Wasser sehr fest (noch bei 180°) zurück. — *Melliths. Natron* krystallisirt bei dem Verdunsten kalt gesättigter Lösungen in grofsen unregelmäfsigen, stark gestreiften, einem schiefwinkligen System angehörigen Krystallen, NaO, C_4O_3 + 6 HO (das Wasser entweicht bei 100°); aus einer warmen concentrirten Lösung in breiten dünnen Nadeln NaO, C_4O_3 + 4 HO (nahezu 3 HO entweichen bei 100°, alles Wasser bei 180°). — *Einfach-melliths. Kali* bildet leicht verwitternde rhombische Krystalle (nach Naumann's Bestimmung die Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . 0P . \breve{P}\infty . \bar{P}\infty$; gemessen wurde $\infty P : \infty P = 114°$, $\breve{P}\infty : 0P = 160°$, $\bar{P}\infty : 0P = 151°$), KO, C_4O_3 + 3 HO, welche mit dem von G. Rose (1) beschriebenen Ammoniaksalz isomorph sind. Durch Zufügen von Mellithsäure zu der concentrirten Lösung des vorigen Salzes schlägt sich *anderthalb-melliths. Kali* als feines Krystallpulver nieder, welches aus Wasser zu kleinen perlmutterglänzenden Tafeln umkrystallisirt werden kann, und 2 KO, 3 C_4O_3 + 9 HO ist. — Für das *einfach-melliths. Ammoniak* fanden sie dieselbe Zusammensetzung, NH_4O, C_4O_3 + 3 HO, für das feine Pulver, wel- Mellithsäure.

(1) Pogg. Ann. VII, 336.

Mellithsäure. ches aus der Lösung dieses Salzes auf Zusatz von concentrirter Ammoniakflüssigkeit niederfällt, und für die Krystalle, zu welchen sich dieses Pulver nach und nach vereinigt; sie fanden, dafs das verwitterte Salz 1 HO weniger enthält. *Dreifach-melliths. Ammoniak* krystallisirte aus einer Flüssigkeit, welche durch Zersetzung von ammoniakhaltigem melliths. Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoff erhalten worden war, nach dem Abdampfen in rhombischen Krystallen (nach Naumann's Bestimmung $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . 0P$; $\infty P : \infty P = 122^{0}$) und mit der Zusammensetzung NH_4O, $3\ C_4O_3 + 6\ HO$. — Bei dem Fällen eines neutralen Kupferoxydsalzes mit melliths. Kali entsteht ein Niederschlag, welchem ein Gehalt an Kali nur höchst schwierig durch Waschen entzogen werden kann. Bei Mischung von essigs. Kupferoxyd mit Mellithsäure in der Kälte entsteht eine hellblaue steife Gallerte, welche nach dem Auspressen weifs und nach dem Trocknen blau und krystallinisch wird; überläfst man die Gallerte sich selbst, so entstehen darin kleine Krystallpünktchen, welche sich zu schönen durchsichtigen dunkelblauen Krystallen vergröfsern; das *melliths. Kupferoxyd* so dargestellt ist $2\ CuO, 3\ C_4O_3 + 12\ HO$. Wird essigs. Kupferoxyd kochend durch Mellithsäure gefällt, so ist der Niederschlag flockig; beim Auswaschen wird er unter Säureverlust krystallinisch, und es bleibt $CuO, C_4O_3 + 4 HO$ (lufttrocken). Ammoniakhaltiges melliths. Kupferoxyd bildet schön himmelblaue mikroscopische Krystalle, welche lufttrocken der Formel $3(CuO, C_4O_3) + NH_4O, C_4O_3 + 18\ HO$ entsprechend zusammengesetzt befunden wurden (bei 120° entweichen 15 HO mit Spuren von Ammoniak). — *Melliths. Kalk* und *Baryt* scheinen wasserfrei aber schwer zu trocknen zu sein (vergl. unten die abweichende Angabe von Schwarz). — Mellithsäure, welcher noch etwas Schwefelsäure anhing, gab nach anhaltendem Kochen mit absolutem Alkohol, Sättigen der Flüssigkeit mit Baryt, Entfernung des überschüssigen Baryts im Filtrat durch die Kohlensäure der Atmosphäre und Eintrocknen

des Filtrats im Vacuum über Schwefelsäure ein gummiartiges Barytsalz, dessen Kohlenstoff äufserst schwierig zu verbrennen ist. Dieses Salz ist nach Erdmann und Marchand *äthermelliths. Baryt*, BaO, C_4H_5O, 2 C_4O_3; es löst sich klar in Wasser; auf 100° erhitzt erleidet es eine partielle Zersetzung und hinterläfst mit Wasser behandelt kohlens. Baryt. Mellithsäure.

Erdmann und Marchand geben an, auch das neutrale melliths. Aethyloxyd (Mellithäther) dargestellt, aber noch nicht in einem zur Analyse hinlänglich reinen Zustande erhalten zu haben. Schwarz (1) konnte, ebensowenig wie Wöhler, dasselbe erhalten. Auch Schwarz fand, dafs die unlöslichen Salze der Mellithsäure leicht ammoniakhaltig erhalten werden, wenn man sie durch Fällung einer Metalllösung mit melliths. Ammoniak darstellt; das melliths. Silberoxyd erhält man nach ihm rein, wenn man die Auflösung des Ammoniaksalzes tropfenweise in einen Ueberschufs einer siedend heifsen Lösung von salpeters. Silberoxyd fallen läfst; auch das so bereitete Silbersalz bleibt noch bei 200° weifs, während das ammoniakhaltige violettbraun wird. Schwarz bestätigte gleichfalls für das bei 100° getrocknete Silberoxyd- und Bleioxydsalz die Formel MeO, C_4O_3, für die krystallisirte Säure HO, C_4O_3 (nach dem Trocknen im Vacuum verlor diese bei 200° nur Spuren von Feuchtigkeit). Der *melliths. Baryt* scheidet sich bei der Bildung durch wechselseitige Zersetzung als dicke gallertförmige Masse ab, die zu glänzenden Krystallschuppen zusammensinkt; aus sehr verdünnten Lösungen kann er in feinen Nadeln erhalten werden; bis zu 100° erhitzt verliert er nur hygroscopisches Wasser und hält 1 At. Wasser zurück, welches erst bei etwa 330° weggeht. Für das *melliths. Ammoniak* fand auch Schwarz NH_4O, C_4O_3 + 3 HO, für das *melliths. Kupferoxyd* CuO, C_4O_3 + 4 HO (3 HO entweichen bei 100°, unter grüner Färbung des

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 46.

Mellithsäure. Salzes, das 4. At. Wasser wird selbst bei 230° noch nicht ganz ausgetrieben). — Für die Bereitung der *Euchronsäure* fand Schwarz es am besten, das melliths. Ammoniak in einer weiten flachen Porcellanschale über freiem Kohlenfeuer unter beständigem Umrühren und Zerreiben so lange vorsichtig zu erhitzen, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt und das Salz in ein blafsgelbes Pulver verwandelt ist. Für die bei 200° getrocknete Euchronsäure fand er die Formel 2 HO, $C_{12}NO_6$ bestätigt; durch Eintropfen von Barytwasser in eine warme überschüssige Lösung dieser Säure erhielt er ein blafsgelbes pulveriges Barytsalz, dessen Zusammensetzung nahe mit BaO, HO, $C_{12}NO_6$ stimmte. — Für das *Paramid* fand er die Zusammensetzung C_8NHO_4 bestätigt (nach einem neueren Versuch von Wöhler wird dieses bei dem Kochen mit essigs. Bleioxyd, unter Bildung von essigs. Ammoniak, rein auf in melliths. Bleioxyd verwandelt). Paramid mit kaustischem Ammoniak übergossen wird sogleich gelb, voluminös, und partiell aufgelöst. Läfst man diese Lösung sogleich in Salzsäure fallen, so schlägt sich ein schneeweifser, pulveriger, aus mikroscopischen Krystallnadeln bestehender Körper nieder, welcher in heifsem Wasser etwas löslich ist, auf Zink die blaue Reaction der Euchronsäure giebt, und aus der Lösung in Ammoniak durch Salzsäure gefällt wird; nach eintägigem Stehen dieser Lösung enthält sie nur melliths. Ammoniak. Für diesen (bei 179° getrockneten) Körper betrachtet Schwarz die Formel $C_{24}H_5N_3O_{14}$ als die wahrscheinlichste (die nur im Vacuum getrocknete Substanz enthält 1 HO mehr); er nennt ihn *Paramidsäure*. — Hinsichtlich des *Euchrons* beobachtete er, dafs es sich in geringer Menge an dem den Wasserstoffpol bildenden Platin absetzt, wenn man den galvanischen Strom durch eine Euchronsäurelösung leitet.

Oxalsäure. L. Thompson(1) erhielt in 8 Versuchen von 28 Unzen Rohrzucker bei Behandlung mit 124 Unzen Salpetersäure

(1) Pharm. J. Trans. VIII, 117; Repert. Pharm. [3] I, 383.

Oxalsäure.

von 1,245 spec. Gew. im ersten Versuch 17½, in den folgenden (wo immer die oxalsäurehaltige Mutterlauge des vorhergehenden Versuchs zugesetzt wurde) 30 bis 32½ Unzen krystallisirte Oxalsäure und 20½ bis 22½ Kohlensäure. Concentrirtere Salpetersäure bringt nach ihm zu starke Erhitzung unter Bildung von Ameisensäure hervor. Als das Schema, welches das Endresultat ausgedrückt giebt, nimmt er an : $C_{12}H_{11}O_{11} + 7NO_5 = 6CO_2 + 2HO + 7NO_2 + 3(C_2O_3, 3HO)$; im Anfang der Einwirkung gehe der Rohrzucker in Traubenzucker über.

Nach Anderson (1) bildet sich nach dem Auflösen gleicher Aequivalente Oxalsäure und Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium in heifsem Wasser bei dem Abkühlen vierfach-oxals. Kali, zweifach-oxals. Natron oder Ammoniak; die Quantität des gebildeten sauren Salzes ist veränderlich je nach der Concentration der Flüssigkeit.

Das Vorkommen von *oxals. Kalk* in den einfachsten Zellenpflanzen und dem Secret der Schleimhäute (2), und eigenthümliche Krystallisationsphänomene dieses Salzes (3), wie sie unter dem Mikroscop beobachtet werden, hat C. Schmidt beschrieben.

Wird Wismuthoxyd mit saurem oxals. Kali gekocht, so verwandelt es sich nach Schwarzenberg (4) in ein weifses krystallinisches Pulver von *oxals. Wismuthoxyd,* das nur Spuren von Kali enthält und bei 100° getrocknet $BiO_3, 3C_2O_3 + 4HO$ ist.

Bernsteinsäure.

In fast allen der am Ostseestrande des Samlandes aufgefundenen fossilen Hölzern, Coniferenzapfen und Braunkohlen hat G. Reich (5) einen Gehalt an Bernsteinsäure nachgewiesen. — Bley (6) empfahl den Pharmaceuten, die Bernsteinsäure selbst darzustellen; er erhielt

(1) Chem. Soc. Qu. J. I, 231. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXI, 288; Pharm. Centr. 1847, 664. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXI, 307. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXIV, 126; Pharm. Centr. 1847, 927. — (5) Arch. Pharm. [2] LIV, 155; Pharm. Centr. 1848, 543. — (6) Arch. Pharm. [2] LIII, 49; Pharm. Centr. 1848, 270.

Bernsteinsäure. (bei Anwendung von Glasretorten) von 16 Unzen Bernstein 0,4 bis 0,85 Unzen Bernsteinsäure, 9 bis 10½ Unzen Colophon (welches auch bei Zusatz von Schwefelsäure zu dem Bernstein, die mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt war, zur Firnifsbereitung nach dem Auswaschen mit sodahaltigem Wasser brauchbar war) und 3 bis 4½ Unzen Oel. Bei Destillation von 32 Unzen Bernstein mit 2 Unzen roher concentrirter Salzsäure wurden 1½ Unzen Bernsteinsäure, 21½ Unzen eines grünlich braunen ziemlich dünnflüssigen Oels, und 3 Unzen fast ganz verkohltes Colophon erhalten.

Chlorsuccinsäure. Gerhardt (1) hat die Ansicht ausgesprochen, die wahre Zusammensetzung der Chlorsuccinsäure (*acide chlorosuccique* von Malaguti (2), wofür dieser die Formel $C_8H_2Cl_3O_8$ gegeben hatte) sei $C_8H_3Cl_3O_4$, Metacetonsäure in welcher 3 H durch 3 Cl ersetzt sind.

Nicklès (3) hat die Krystallform der Chlorsuccinsäure untersucht, hält indefs seine Messungen für unzureichend zur genauen Ermittelung des Axensystems dieser Substanz. Sie scheint im monoklinometrischen System zu krystallisiren.

Aepfelsäure. Dessaignes und Chautard (4) theilen die Beobachtung mit, dafs *neutraler äpfels. Kalk* mit Wasser in Berührung sich während 2 Tagen gröfstentheils in rauhe, durchscheinende Krystalle von etwa 1mm Durchmesser verwandelte; die Zusammensetzung dieser Krystalle wurde zu $2 CaO, C_8H_4O_8 + 6 HO$ gefunden; bei 100° entweichen 5 HO. Die Wiederholung dieser Umwandlung gelang nicht. (Diese Krystalle bilden sich übrigens immer, wenn der Saft der Vogelbeeren mit Kalkmilch nahezu neutralisirt und, anstatt zu kochen, ruhig stehen gelassen wird, wo sie sich nach 2 bis 3 Tagen oft in dicken Krusten allmälig absetzen.)

Winkelmessungen an dem *sauren äpfels. Ammoniak* hat Nicklès (5) angestellt (vergl. S. 27).

(1) J. pharm. [3] XIV, 235. — (2) Berzelius' Jahresbericht XXVI, 772. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXII, 31. — (4) J. pharm. [3] XIII, 243; J. pr. Chem. XLV, 48; Pharm. Centr. 1848, 495. — (5) Compt. rend. XXVII, 270; J. pr. Chem. XLV, 372.

Citronsäure.

Citrons. Magnesia ist von Rogé-Delabarre (1) als angenehm schmeckendes Purgirmittel empfohlen, und Mittheilung über die beste Bereitungsart dieses Arzneimittels von ihm, von Mialhe (2), von Massignon (3) und von Winkler (4) gemacht worden.

Einwirkung von Brom auf citronsaure, itaconsaure u. citraconsaure Salze.

Cahours (5) hat die Einwirkung von Brom auf citrons. itakons. und citrakons. Salze untersucht. Fügt man Brom in kleinen Portionen zu einer concentrirten Lösung von citrons. Kali, so verschwindet es, unter Erwärmung der Flüssigkeit und Entwicklung von Kohlensäure. Wird Brom zugesetzt bis kein Aufbrausen mehr eintritt und die Flüssigkeit dauernd röthlich gefärbt ist, und der Ueberschufs von Brom vorsichtig durch verdünnte Kalilauge weggenommen, so schlägt sich eine ölartige farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruche nieder, welche eine Mischung von drei verschiedenen Substanzen ist; die flüchtigste unter diesen ist Bromoform (C_2HBr_3; Cahours beobachtete dafür das spec. Gew. 2,90 bei 12°, den Siedepunkt 152°, die Dampfdichte 8,63, welche letztere unter Voraussetzung einer Condensation auf 4 Vol. sich zu 8,55 berechnet), die wenigst flüchtige ist krystallisirbar und wird durch Erhitzung theilweise zersetzt, die dritte Substanz bildet sich nur in geringer Menge und ist von den beiden andern nicht zu befreien. Wenn man bei der Destillation der ölartigen Flüssigkeit mit Wasser die Operation unterbricht, sobald auf dem übergehenden Wasser bei dem Verdichten sich Oeltröpfchen nicht mehr ausscheiden, so erstarrt der Rückstand in der Retorte bei dem Erkalten krystallinisch. Man wascht diesen mit Wasser und löst ihn dann in kochendem Alkohol; aus einer heifs gesättigten Lösung krystallisiren bei dem Erkalten lange seidenglänzende weifse Nadeln, aus einer verdünnteren Lösung bei freiwilligem Verdunsten durchsichtige

(1) J. pharm. [3] XI, 431. — (2) J. pharm. [3] XII, 27. — (3) J. pharm. [3] XII, 31. — (4) Jahrb. pr. Pharm. XVII, 280. — (5) Ann. ch. phys. [3] XIX, 484; J. pr. Chem. XLI, 59; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 350; J. pharm. [3] XIII, 292.

Einwirkung von Brom auf citronsaure, itaconsaure u. citraconsaure Salze.

breite Tafeln. Der so erhaltene, in kaltem und heifsem Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Holzgeist lösliche Körper hat die Zusammensetzung $C_6HBr_5O_4$, und wird von Cahours als *Bromoxaform* bezeichnet; er schmilzt bei 74 bis 75°; stärker erhitzt sublimirt er zum Theil unzersetzt, zum Theil zersetzt er sich unter Entwicklung von Brom; concentrirte Kalilauge löst ihn in der Kälte und zersetzt ihn in der Hitze unter Bildung von Bromkalium, oxals. Kali und Bromoform; concentrirte Schwefelsäure löst ihn in gelinder Wärme etwas, und zersetzt ihn bei dem Kochen unter Entwickelung von Bromdämpfen und Bildung einer öligen Substanz; Salpetersäure von mittlerer Concentration wirkt in der Kälte darauf nicht ein, in der Hitze löst sie einen kleinen Theil davon (der bei dem Erkalten sich in feinen Nadeln ausscheidet), während der ungelöst bleibende Theil zu einem Oel schmilzt. das bei dem Erkalten krystallinisch erstarrt. — Citrons. Natron und Baryt verhalten sich dem citrons. Kali analog; citrons. Ammoniak verhält sich anders, indem es zwar mit Brom Kohlensäure reichlich entwickelt, aber keine ölartige Flüssigkeit bildet. — Wenn Brom tropfenweise einer concentrirten Lösung von neutralem itacon- oder citracons. Kali zugesetzt wird, so erhöht sich die Temperatur, es entwickelt sich Kohlensäure und allmälig scheidet sich eine ölartige Flüssigkeit ab. Diese wird mit Wasser gewaschen, dann in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, wobei ein geringer aromatisch riechender Rückstand bleibt; aus der alkalischen Lösung scheidet verdünnte Salzsäure manchmal einen ölartigen, manchmal einen butterartigen, bald fest werdenden Körper ab — zwei ganz gleich zusammengesetzte Körper, welche aufser dem Aggregatzustand noch dadurch verschieden sind, dafs der feste löslicher ist als der flüssige. Der flüssige Körper ist, gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, eine schwach ambergelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, scharfem Geschmack und gröfserem spec. Gew. als Wasser, welche sich wenig in Wasser, nach jedem Ver-

hältnifs in Alkohol und Aether löst, nach der Formel $C_8H_6Br_2O_4$ zusammengesetzt ist, bei längerer Aufbewahrung manchmal flüssig bleibt, manchmal krystallisirt, bei der Destillation sich theilweise unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Bildung eines kohligen Rückstandes zersetzt, durch Salpetersäure von mittlerer Concentration kaum angegriffen wird, von concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser theilweise wieder gefällt wird, und durch concentrirte Kalilauge unter Erhitzung und Entwicklung eines ganz eigenthümlichen Geruchs in der Art zersetzt wird, dafs Säuren aus der Lösung kein Oel mehr abscheiden; dieser Körper ist eine (von Cahours als *Bromotriconsäure* bezeichnete) Säure, welche mit Ammoniak ein in gelblichweifsen, fettig anzufühlenden Schuppen krystallisirendes, in Wasser und in Alkohol lösliches Ammoniaksalz $NH_4O, HO, 2(C_8H_5Br_2O_3)$, mit Silberoxyd (durch Zersetzung dieses Ammoniaksalzes mit salpeters. Silberoxyd als einen molkigen, in Wasser etwas löslichen, nach einiger Zeit zu einer zähen Masse werdenden Niederschlag) ein Silberoxydsalz $AgO, C_8H_5Br_2O_3$, mit Aethyloxyd (durch Lösen der Säure in Alkohol, Sättigen mit Chlorwasserstoff bei 70 bis 80°, Destilliren, Zusatz von Wasser zum Destillat, wo sich ein schweres Oel ausscheidet, das erst mit alkalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen wird) einen flüssigen, erhitzt durchdringend riechenden, nach Rettig schmeckenden Aether $C_4H_5O, C_8H_5Br_2O_3$ giebt, welcher schwerer als Wasser ist und bei der Destillation sich theilweise zersetzt. Die feste Säure, in welche sich auch die flüssige manchmal allmälig verwandelt, wird durch Umkrystallisiren aus Aether in Form langer seidenglänzender Nadeln erhalten; sie hat dieselbe Zusammensetzung wie die vorhergehende flüssige, schmilzt bei wenig erhöhter Temperatur, verflüchtigt sich bei vorsichtiger Erhitzung fast vollständig ohne Zersetzung, ist in Wasser, namentlich in kochendem, ziemlich löslich und scheidet sich bei dem Erkalten in feinen Nadeln aus dieser

Einwirkung von Brom auf citronsaure, itaconsaure u. citraconsaure Salze.

Einwirkung von Brom auf citronsaure, itaconsaure u. citraconsaure Salze.

Lösung ab; sie bildet mit den Alkalien lösliche und krystallisirbare, mit Bleioxyd und Silberoxyd wenig lösliche Verbindungen. — Wenn man Brom auf eine Lösung von citracons. Kali einwirken läfst, welche überschüssiges Alkali enthält, so entwickelt sich auch Kohlensäure und tritt Bildung eines gelblichen Oels ein, welches verdünnte Kalilauge theilweise löst, unter Zurücklassung eines angenehm riechenden Oels; die von dem Kali aufgenommene, durch Säuren in weifsen krystallinischen Flocken abscheidbare, Säure wird durch Waschen mit sehr wenig Wasser, Auspressen zwischen Fliefspapier, Trocknen im Vacuum, Umkrystallisiren aus Aether in Form langer Nadeln erhalten, welche die Zusammensetzung $C_6H_4Br_2O_4$ haben, in Wasser, besonders in kochendem, sich ziemlich, und in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether lösen, und bei vorsichtiger Erwärmung fast ganz ohne Zersetzung flüchtig sind; Cahours nennt sie *Bromitonsäure*. — Die Säuren $C_8H_6Br_2O_4$ und $C_6H_4Br_2O_4$ lassen sich als Buttersäure und Metacetonsäure betrachten, in welchen 2 H durch 2 Br ersetzt sind. Aus der Buttersäure konnte durch Einwirkung von Brom die Verbindung $C_8H_6Br_2O_4$ nicht dargestellt werden. Wenn die Einwirkung von Brom auf neutrales citracons. Kali nur so lange andauerte, bis sich eben einige Tropfen der ölartigen Flüssigkeit abschieden, so erhielt Cahours durch Verdampfung eine Salzmasse, aus deren in Alkohol löslichem Theil einige Tropfen Schwefelsäure eine in Alkohol und Wasser lösliche Substanz abschieden, deren Geruch dem der flüchtigen fetten Säuren ähnlich, aber schwächer, und von dem der Buttersäure etwas verschieden war. Bei Behandlung der alkoholischen Lösung von $C_8H_6Br_2O_4$ mit Kaliumamalgam bildete sich Bromkalium, und im Alkohol blieb ein Kalisalz gelöst, aus welchem Säuren eine krystallisirbare, namentlich in heifsem Wasser sehr lösliche, wie die flüchtigen fetten Säuren riechende, Substanz abschieden. — Die im Vorhergehenden mehrerwähnte, bei der Darstellung der bromhaltigen Säuren als in verdünnter Kalilösung unlöslich zu-

rückbleibende und angenehm riechende Flüssigkeit löst sich auch in reinem Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether; sie hat ein grofses spec. Gewicht, beim Erhitzen entwickelt sich Bromwasserstoff und es bleibt ein kohliger Rückstand; die Analysen entsprachen der Formel $C_6 H_3 Br_3 O_2$, welche Cahours indefs nicht als definitiv festgestellt betrachtet. — Hinsichtlich der Einwirkung des Broms auf andere Salze organischer Säuren giebt Cahours noch folgendes an. Bei tropfenweifsem Zusatz von Brom zu einer schwach alkalischen Lösung von oxals. Kali oder Natron tritt in der Kälte keine Einwirkung ein, bei Erwärmung auf 40 bis 50° bilden sich hingegen Bromkalium oder Bromnatrium und Kohlensäure; oxals. Bleioxyd und Silberoxyd verhalten sich entsprechend. Auf essigs. Kali oder Natron wirkt Brom nicht verändernd ein. Pyroschleims. und pyromekons. Alkali werden von Brom heftig angegriffen, unter Bildung eines schweren röthlichen Oels und Entwickelung eines durchdringenden, die Augen heftig reizenden Geruchs. Weins. Kali bildet mit Brom Bromkalium und saures weins. Kali. Aepfels. Kali verhält sich gegen Brom wie citrons. Kali, doch treten die Zersetzungsresultate nicht so scharf geschieden hervor. Galluss. und gerbs. Alkalien werden durch Brom heftig angegriffen, aber man erhält nur ein bräunliches, bald zähes bald sprödes, Harz. Einwirkung von Brom auf citronsaure, itaconsaure u. citraconsaure Salze.

Mohr (1) hat Erfahrungen über die Reinigung des *Weinsteins* von Kalksalz mitgetheilt, und dabei bestimmt, dafs sich 1 weinsaurer Kalk in 6265 Wasser von 15° und in 352 siedendem Wasser löst. Knop (2) hat in rohem Weinstein einen Gehalt an gelbem, nicht in kohlens. Natron aber in ätzendem Ammoniak und Kali löslichem, Farbstoff gefunden. Weinsäure.

Berlin (3) hat den Wassergehalt verschiedener weins. Salze neuerdings bestimmt. Für das krystallisirte

(1) Arch. Pharm. [2] LIII, 161; Pharm. Centr. 1848, 251. — (2) Pharm. Centr. 1848, 63. — (3) Arch. Pharm. [2] LII, 257; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 358; Pharm. Centr. 1848, 60; J. pharm. [3] XIV, 379.

Weinsäure. *neutrale Kalisalz* fand auch er 2 KO, $C_8H_4O_{10}$ + HO (letzteres entweicht nicht bei 100°, wohl aber bei 180°); für das *weins. Kali-Natron* übereinstimmend mit Schaffgotsch, Mitscherlich und Fresenius KO, NaO, $C_8H_4O_{10}$ + 8 HO; für das *weins. Antimonoxyd-Kali*, wie es auch dargestellt war, KO, SbO_3, $C_8H_4O_{10}$ + HO (von dem Wasser entweichen in einem Strom trockener Luft bei 100° etwa ½ HO rasch, das letzte ½ sehr langsam; über 100° vereinigen sich die Elemente des Wassers und bei 130 bis 180° entweicht 1 At. neugebildetes Wasser, bei 200 bis 220° ein zweites); für das dem vorigen isomorphe *weins. Antimonoxyd-Ammoniak* NH_4O, SbO_3, $C_8H_4O_{10}$ + HO (1 HO entweicht bei dem Verwittern oder schneller bei 70 bis 80°; bei 100° werden weitere 2 HO ausgetrieben; bei Erhitzung auf 200° entweicht noch kein Ammoniak), und für ein weins. Antimonoxyd-Ammoniak mit anderem Wassergehalt, welches sich bei starker Abkühlung der Lösung unter Umrühren als Krystallmehl und bisweilen bei dem freiwilligen Verdunsten der Lösung mit dem vorigen oder allein in Form leicht verwitternder grofser flacher vierseitiger Prismen absetzt, NH_4O, SbO_3, $C_8H_4O_{10}$ + 5 HO (bei 100° entweichen die 5 At. Krystallwasser und 1 At. neu gebildetes Wasser); für *weins. Antimonoxyd-Baryt* übereinstimmend mit Dumas und Piria 2 (BaO, SbO_3, $C_8H_4O_{10}$) + 5 HO (bei 100° entweichen aufser den 5 At. Krystallwasser noch 2 At. neugebildetes, und bei 250° weitere 2); *weins. Antimonoxyd-Silberoxyd* fand auch er wasserfrei.

Nach F. Kefsler (1) setzt sich aus der Mischung in der Wärme gesättigter Lösungen von gleichen Aequivalenten weins. Antimonoxyd-Kali und salpeters. Strontian ein krystallinischer Brei ab, welcher mit heifsem Wasser gewaschen und nach Lösung in kaltem wässerigem salpeters. Strontian bei dem Erhitzen auf 100° in kleinen Prismen

(1) Pogg. Ann. LXXV, 410; J. pr. Chem. XLV, 361; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 384; Pharm. Centr. 1849, 26; Chem. Gaz. 1849, 97.

krystallisirt erhalten werden kann. Diese Verbindung ist weins. *Antimonoxyd-Strontian*, SrO, SbO_3, $C_8H_4O_{10}$; selbst auf 210° längere Zeit erhitzt zeigt sie keinen erheblichen Gewichtsverlust. Wird sie bei 30 bis 35° mit einer Lösung von 1 salpeters. Strontian in 2 Wasser digerirt, und die Flüssigkeit dann dem freiwilligen Verdunsten überlassen, so bilden sich schöne grofse Krystalle einer Verbindung SrO, SbO_3, $C_8H_4O_{10}$ + SrO, NO_5 + 12 HO, welche sich leicht in kaltem Wasser lösen (bei dem Erhitzen scheidet sich das vorhergehende Doppelsalz aus), von kalter Schwefelsäure gar nicht verändert, von warmer unter Bildung von Kohlenoxyd und dann von Stickoxyd und schwefliger Säure zersetzt werden. Weinsäure.

Schwarzenberg (1) erhielt nach dem Kochen von Wismuthoxyd mit Weinstein ein klares schwerflüssiges Filtrat, welches durch Säuren aber nicht durch Wasser gefällt wurde, und bei dem Concentriren im Wasserbad ein schweres weifses krystallinisches Pulver von *weins. Wismuthoxyd-Kali* absetzte, das bei 100° getrocknet die Zusammensetzung KO, BiO_3, $C_8H_2O_8$ zeigte, und durch Wasser zersetzt wird (dieses wird sauer, ohne Wismuth gelöst zu enthalten).

Beiträge zur Kenntnifs der Eisenweinsteine hat Marsson (2) mitgetheilt. — Hinsichtlich der aus Weinstein und Borsäure oder Borax entstehenden Verbindungen hat G. Krug (3) die Ansicht zu begründen gesucht, es verhalte sich darin die Borsäure keineswegs als Basis (dem Antimonoxyd im Brechweinstein analog), sondern es sei darin eine eigenthümliche, aus Borsäure und Weinsäure zusammengesetzte Doppelsäure enthalten.

Fremy (4) hatte angegeben, dafs die krystallisirte Weinsäure (2 HO, $C_8H_4O_{10}$) bei dem Erhitzen zuerst ½ HO Veränderung der Weinsäure durch Erwärmung.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 244; Pharm. Centr. 1847, 384. — (2) Arch. Pharm. [2] LIII, 169; Pharm. Centr. 1848, 296. — (3) Arch. Pharm. [2] LV, 17; Pharm. Centr. 1849, 124. — (4) Ann. ch. phys. [2] LXVIII, 353.

Veränderung der Weinsäure durch Erwärmung.

verliere und in Tartralsäure, sodann bei Verlust von 1 HO im Ganzen in Tartrelsäure, sodann unter Verlust der 2 HO in wasserfreie Weinsäure übergehe. Laurent und Gerhardt (1) geben hingegen Folgendes an. Die krystallisirte Weinsäure vorsichtig in einem Oelbad bis zum eben vollendeten Schmelzen erhitzt, verwandelt sich ohne Gewichtsverlust in eine andere Säure, *Metaweinsäure*, welche das Ansehen eines durchsichtigen Gummi hat, deliquescirt, mit Kali und Ammoniak saure Salze von anderer Krystallform und gröfserer Löslichkeit als die der weinsauren giebt, für sich die Kalksalze gar nicht und mit Ammoniak neutralisirt sie nur aus concentrirten Lösungen und langsam fällt, unter Hervorbringung eines in vielem Wasser löslichen Niederschlags von anderer Krystallform als die des weins. Kalks. Sie dreht nach Pasteur's Beobachtung die Polarisationsebene in demselben Sinne wie die Weinsäure. Das saure metaweins. Ammoniak schlägt sich bald nieder bei Zusatz von wenig Ammoniak zu geschmolzener Weinsäure, in Form spindelförmig vereinigter Nadeln; es hat dieselbe Zusammensetzung wie saures weins. Ammoniak (NH_4O, HO, $C_8H_4O_{10}$), aus der Lösung in lauem Wasser läfst es sich umkrystallisiren, aber bei dem Kochen mit Wasser geht es in weins. Salz über. Das saure metaweins. Kali zeigt dasselbe Ansehen und Verhalten, und hat eine ganz entsprechende Zusammensetzung. Wird Metaweinsäure mit Kali neutralisirt, so schlägt sich auf Zusatz von Alkohol ein durchsichtiges Oel nieder, welches langsam zu weins. Kali krystallisirt. Das neutrale Kalksalz ist krystallisirt 2 CaO, $C_8H_4O_{10}$ + 8 HO, bei 160° getrocknet enthält es 2 At. Wasser, bei 230° getrocknet ist es wasserfrei; einmal krystallisirt löst es sich schwierig in kochendem Wasser, unter Umwandlung in gewöhnlich weins. Salz. Das neutrale Barytsalz schlägt sich nieder bei Zersetzung eines Baryt-

(1) Compt. rend. XXVII, 318; Instit. 1848, 293; Pharm. Centr. 1848, 842; vollständig Laurent u. Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1848, 1 (J. pr. Chem. XLVI, 360) u. 97.

salzes durch neutrales metaweins. Ammoniak in Form von an einander hängenden Kugeln, und hat dieselbe Zusammensetzung wie der krystallisirte weins. Baryt. — Wird die Weinsäure längere Zeit im Schmelzen erhalten, so bildet sich neben Metaweinsäure noch eine andere Säure, *Isoweinsäure,* deren neutrale Salze mit den sauren der Weinsäure isomer sind, und deren Kalksalz (eine sehr lösliche, neutrale, syrupartige, unkrystallisirbare Verbindung) bei dem Kochen sauer wird, unter Bildung von Metaweinsäure und neutralem metaweins. Kalk. Dieses Kalksalz in unreinem Zustand ist Fremy's tartrals. Kalk. Nicht ganz rein von metaweinsaurem stellt man es dar durch Sättigen der längere Zeit etwas über ihrem Schmelzpunkt erhaltenen und dann in Wasser gelösten Weinsäure mit Kreide, wo es neben einem zähen unlöslichen Salz (dem s. g. tartrels.) als ein sehr lösliches neutrales Salz erhalten wird. Rein bekommt man es mittelst der (sogleich zu besprechenden, aus Weinsäure bei Erhitzung bis zum Aufblähen sich bildenden) Isotartridsäure, wenn man diese in kaltem Wasser löst, mit Ammoniak sättigt, die Flüssigkeit zu einer concentrirten Lösung von essigs. Kalk setzt, und unter Umrühren tropfenweise Alkohol zusetzt, wo es sich als ein dickes, durchsichtiges, kaum gefärbtes Oel niederschlägt; die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, und zu dem Niederschlag unter fortwährendem Umrühren Alkohol gesetzt, worauf bald alles fest und scheinbar krystallinisch wird; diese Masse wird mit Alkohol abgespült und getrocknet. So erhält man, wenn man schnell operirt hat, ein in kaltem Wasser leicht lösliches neutrales Salz, bei 160° getrocknet $CaO, C_8 H_5 O_{11}$. Das isoweins. Kali schlägt sich als ein Oel nieder, wenn man in der Kälte Isotartridsäure zu einer alkoholischen Lösung von etwas überschüssigem Kali setzt; es ist unkrystallisirbar und zerfliefslich, und verwandelt sich in der Wärme in saures metaweins. Salz. Das isoweins. Ammoniak wird ebenso erhalten, ist gleichfalls unkrystallisirbar, und wird bei Er-

Veränderung der Weinsäure durch Erwärmung.

Veränderung der Weinsäure durch Erwärmung. wärmen ohne Ammoniak zu verlieren zu saurem metaweins Salz. Wird es zu essigs. oder schwefels. Kupferoxyd gesetzt, so entsteht kein Niederschlag, aber bei Zusatz von Alkohol wird isoweins. Kupferoxyd als ein klebriges grünes Salz gefällt. — Das von Braconnot entdeckte zähe Kalksalz, welches man aus stärker erhitzter Weinsäure und Kreide erhält, hatte Fremy als tartrelsaures (vergl. S. 509) betrachtet; nach Laurent und Gerhardt ist die darin enthaltene Säure (nach der allgemeiner angenommenen Ansicht das Hydrat derselben), *Isotartridsäure*, isomer mit der wasserfreien Weinsäure ($C_8 H_4 O_{10}$). Die Salze der Isotartridsäure werden leicht dargestellt, wenn man diese Säure zu Lösungen essigs. Salze setzt; mit Alkalien bildet sie indefs sogleich isoweins. Salze. Die Isotartridsäure trübt das Kalkwasser und bringt einen syrupartigen Niederschlag hervor mit essigs. Kalk und Baryt, aber nicht mit salpeters. Baryt. Das Kalksalz wird ähnlich wie das isoweinsaure dargestellt. Für den isotartrids. Baryt, Strontian und Bleioxyd wurde als Zusammensetzung gefunden $MeO, C_8 H_3 O_9$.

Pyroweinsäure. Arppe (1) hat die Pyroweinsäure genauer untersucht. Einer Angabe von Millon und Reiset folgend stellte er sie dar durch Destillation von gepulverter Weinsäure mit gepulvertem Bimsstein (es bildet sich aufser Pyroweinsäure noch Kohlensäure, Wasser, etwas Essigsäure, und brenzliches Oel), Trennen des wässerigen Destillats von dem öligen mittelst eines nassen Filters, Abdampfen des erstern in mäfsiger Wärme bis zur anfangenden Krystallisation, Ausbreiten der entstehenden krystallinischen Masse auf Fliefspapier in einer Atmosphäre von Alkoholdampf, wo bei längerem Verweilen die Unreinigkeiten aufgelöst und eingesogen werden, Digeriren der so reiner erhaltenen und in Wasser gelösten Krystalle mit Salpetersäure, Krystallisiren, und Schmelzen zum Austreiben der Salpetersäure;

(1) Im Ausz. aus seiner Dissert. de acido pyrotartarico, Helsingf. 1847, in Ann. Ch. Pharm. LXVI, 73; Pharm. Centr. 1848, 865.

so erhielt er etwa 7 pC. vom Gewicht der angewandten Weinsäure an reiner Pyroweinsäure. — Diese schmeckt angenehm und kühlend sauer, ist geruchlos, schmilzt und fängt an zu rauchen bei 100°, kocht bei 190°, worauf der Siedepunkt nach und nach bis 220° steigt; sie löst sich bei 20° in 1¼ Theilen Wasser und treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Krystallisirt oder bei 100° geschmolzen ist sie (wie schon Pelouze gefunden) $C_5H_3O_3 + HO$. Geschmolzen und längere Zeit in einer Glasröhre gekocht krystallisirt sie nicht mehr oder nur theilweise; der flüssig bleibende Theil reagirt nicht sauer, und scheidet sich vom Wasser in Form von Oeltropfen, die indeſs nach einiger Zeit verschwinden. Durch Destillation von Pyroweinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man diese ölige Flüssigkeit (im ersten Theil des Destillats) rein; sie ist farblos, bei 20° geruchlos, bei 40° nach Essigsäure riechend, schwerer als Wasser, bei — 10° noch flüssig, bei 230° fast ohne Zersetzung kochend, neutral, in Alkohol leicht löslich und durch Wasser wieder abscheidbar, wird durch Wasser und schneller durch Alkalien zu krystallisirender Brenzweinsäure, und hat die Zusammensetzung der wasserfreien Brenzweinsäure. — Hinsichtlich der von ihm untersuchten pyroweins. Salze giebt Arppe folgende Zusammenstellung (wir setzen $X = C_5H_3O_3$):

Pyroweinsäure.

Saure Salze.

$CaO, X + 5(HO, X) + 2HO$	$SrO, X + HO, X + 2HO$	$KO, X + HO, X$
$Fe_2O_3, 3X + 15(HO, X) + 3HO$	$BeO, X + 3(HO, X)$	$NaO, X + HO, X$
$BaO, X + HO, X + 2HO$	$NiO, X + 3(HO, X)$	$NH_4O, X + HO, X$
$3(BaO, X) + 2(HO, X) + 3HO$		

Neutrale Salze.

$NaO, X + 6HO$	$MgO, X + 6HO$	$CoO, X + 3HO$	$MnO, X + 3HO$	$BaO, X + 2HO$	AgO, X
$ZnO, X + 3HO$	$MgO, X + 4HO$	$CoO, X + 2HO$	$MnO, X + HO$	$SrO, X + HO$	PbO, X
$ZnO, X + HO$	$MgO, X + HO$	$CoO, X + HO$	$NiO, X + 2HO$	$KO, X + HO$	$Fe_2O_3, 3X$
ZnO, X	$CaO, X + 2HO$	$CuO, X + 2HO$	$PbO, X + 2HO$		

Basische Salze.

$Fe_2O_3, 2X + 5HO$	$Al_2O_3, 2X + HO$	$2BiO_3, 3X + 2HO$	$3PbO, X$
$9Fe_2O_3, X + 10HO$	$2CuO, X + 2HO$	$2Fe_2O_3, 3X + HO$	$2PbO, X$
$3Fe_2O_3, X$	$2ZnO, X + HO$	$2U_2O_3, 3X + HO$	$2SnO, X$

Traubensäure. Hinsichtlich Pasteur's Angaben über die Zusammensetzung der Traubensäure vergl. S. 32. — Laurent und Gerhardt (in der S. 508 angef. Abhandlung) fanden, dafs auch die Traubensäure ohne Gewichtsverlust schmelzen und in Metaweinsäure übergehen kann.

Milchsäure. Ueber das Vorkommen der Milchsäure im Fleisch vgl. bei diesem.

Ueber Bensch's Vorschrift zur Darstellung der Milchsäure vergl. bei Buttersäure. — Nach dieser Vorschrift erhielten Engelhardt und Maddrell (1) aus 18 Pfund Rohrzucker etwa 21 Pfund milchsauren Kalk; die aus dem Zinksalz durch Schwefelwasserstoff oder aus dem Kalksalz durch eine genau zureichende Menge Schwefelsäure abgeschiedene und zur Syrupdicke eingedampfte Säure reinigten sie weiter durch Auflösen in Aether und Verdampfen desselben. Was das Auftreten von Buttersäure betrifft, so sind sie nicht der von Wackenroder (2) geäufserten Ansicht, dafs bei Anwendung eines fettfreien Ferments diese Säure sich nicht bilde. Sie fanden, dafs fettfreies Caseïn als Ferment mit reinem milchs. Kalk unter den übrigen zur Buttersäurebildung erforderlichen Bedingungen diese bald hervorbringt; ohne Ferment verwandelte sich indefs der reine milchs. Kalk nicht in buttersauren. Sie fanden, dafs der Luftzutritt zwar beschleunigend auf die Umwandlung des milchs. Kalks in butters. wirkt, aber nicht für diese Umwandlung nothwendig ist; das sich bei dieser Umwandlung entwickelnde Gas fanden sie aus etwa 3 Kohlensäuregas auf 4 Wasserstoffgas zusammengesetzt. — Bei der Milchsäurebereitung aus Zucker konnten sie die Entstehung von Mannit nicht wahrnehmen (dieser ist später stets als gegenwärtig nachgewiesen worden; vergl. S. 466), wohl aber die eines gummiartigen Körpers. Die zur Syrupdicke eingedampfte Mutterlauge

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 83; im Ausz. J. pr. Chem. XLIII, 390; Pharm. Centr. 1847, 753; J. pharm. [3] XII, 447 (wo Gerhardt die Priorität für die Betrachtung der Milchsäure als einer zweibasischen Säure reclamirt). — (2) Arch. Pharm. [2] XLVII, 249.

löste sich theilweise in kochendem gewöhnlichem Weingeist, und daraus schied sich beim Erkalten eine krystallinische Kalkverbindung, welche mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt die Zusammensetzung $CaO, C_{20}H_{14}O_{14} + 12 HO$ ergab (das Wasser entweicht schon im luftleeren Raum); wurde die wässerige Lösung dieser Verbindung mit kohlens. Ammoniak gefällt und stark eingedampft, so zeigte der erhaltene Syrup nicht den geringsten süfsen Geschmack. — Die Milchsäure konnten auch sie nicht in fester Form erhalten, selbst nicht bei — 20 bis — 24°. — Die untersuchten milchs. Salze fanden sie alle unlöslich in Aether, schwerlöslich in kaltem Wasser und Alkohol; kochender Alkohol löst nur wenige leicht und reichlich, kochendes Wasser thut dies in höherem Grade. Mit Ausnahme des Nickeloxydulsalzes geben die milchs. Salze ihr Krystallwasser bei 100° vollständig ab, die meisten können bis 150 bis 170°, das Zinksalz bis 210° ohne Zersetzung erhitzt werden. — Wird überschüssiges kohlens. Silberoxyd mit Milchsäure gekocht, so krystallisirt aus der sich bildenden neutralen Flüssigkeit *milchs. Silberoxyd* in seidenglänzenden, gewöhnlich warzenförmig gruppirten, Nädelchen heraus, welche sich am Licht leicht schwärzen und bei 100° unter Zersetzung schmelzen; lufttrocken ist es $AgO, C_6H_5O_5 + 2 HO$, das Wasser entweicht im luftleeren Raum und bei 80°. — *Milchs. Kupferoxyd* ebenso dargestellt und von einem gewöhnlich sich zugleich bildenden basischen Salz durch Umkrystallisiren getrennt, bildet grofse, nach Ettling's Bestimmung monoklinometrische, Krystalle, deren Farbe zwischen blau und grün wechselt. Diese sind $CuO, C_6H_5O_5 + 2 HO$; sie lösen sich in 115 Th. kaltem und 26 kochendem Alkohol, in 6 kaltem und 2,2 kochendem Wasser; die Lösung reagirt stark sauer; aus der wässerigen Lösung erhält man durch Zusatz von wenig Alkohol das Salz mit hellblauer Farbe und atlasglänzend, aber mit unveränderter Zusammensetzung. — Ein basisches Salz, bei 100° getrocknet $2 CuO, C_6H_5O_5$, scheidet sich bei der

Milchsäure.

Milchsäure. Bereitung des vorhergehenden bald nach dem Erkalten mit hellblauer Farbe ab; es ist sowohl in kaltem als kochendem Wasser schwer löslich, und von einem andern zugleich mit ihm sich bildenden durch Schlämmen als der schwerere Theil trennbar. — *Milchs. Cadmiumoxyd* (wie das Silbersalz bereitet) krystallisirt aus einer bis zum Krystallhäutchen abgedampften Lösung wasserfrei in kleinen farblosen Nadeln CdO, $C_6H_5O_5$, ist unlöslich in kaltem und warmem Alkohol, löslich in 10 Th. kaltem und 8 kochendem Wasser; die Lösung reagirt neutral. — *Milchs. Quecksilberoxydul* wird erhalten durch Mischung concentrirter Lösungen von milchs. Natron und salpeters. Quecksilberoxydul. Die Mischung ist anfangs farblos, dann schön rosen- oder carminroth; es setzt sich etwas Quecksilber ab, und aus dem Filtrat scheiden sich nach 24 Stunden prächtige rosettenartig gebildete Gruppen des ebenso gefärbten Salzes ab. Dieses ist Hg_2O, $C_6H_5O_5 + 2HO$; es wird bei 100° dunkel gefärbt, doch nicht zersetzt; es ist schwer löslich in kaltem Wasser, in kochendem Wasser und Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol; die Lösung reagirt stark sauer; die wässerige wird bei dem Kochen unter Bildung von metallischem Quecksilber und Oxydsalz zersetzt. — *Basisch milchs. Quecksilberoxyd*, 2 HgO, $C_6H_5O_5$, bildet sich bei Kochen von Quecksilberoxyd mit Milchsäure bis zur Sättigung der Lösung, Eindampfen derselben bis zu Syrupconsistenz, Behandeln der dann sich ausscheidenden krystallinischen Masse mit kochendem Wasser, wo es sich (mit Zurücklassung einer andern, hellgelben, pulverförmigen) Verbindung löst, und dann in stark glänzenden wasserfreien Prismen krystallisirt; es ist leicht löslich in kaltem und kochendem Wasser, schwer löslich in kaltem und kochendem Weingeist. Die Lösungen reagiren stark sauer, und werden bei dem Kochen nicht zersetzt. — *Basisch milchs. Zinnoxydul*, 2 SnO, $C_6H_5O_5$, scheidet sich wasserfrei ab bei dem Mischen von milchs. Natron mit einer sauren Lösung von Zinnchlorür als weifses krystallinisches Pulver, welches sich nicht in kaltem und

kochendem Alkohol, nicht in kaltem und sehr wenig in kochendem Wasser (zu sauer reagirender Lösung), leicht in Salzsäure, langsam in Essigsäure löst. — Mit Zinnchlorid giebt milchs. Natron weder einen Niederschlag noch bei dem Abdampfen bis zu Syrupconsistenz Krystalle. — *Milchs. Bleioxyd* konnte nicht krystallisirt oder mit bestimmten Eigenschaften erhalten werden; die neutrale Lösung trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, welche in gewöhnlichem Weingeist leicht, in Alkohol nur in der Hitze und dann wenig löslich ist. — *Milchs. Uranoxyd* wurde dargestellt durch Lösung von Uranoxyd in Milchsäure, Eindampfen bis zu Syrupconsistenz, wo bei dem Erkalten das Salz sich in hellgelben Krusten wasserfrei (U_2O_3, $C_6H_5O_5$) absetzt. Es löst sich nur sehr wenig in Weingeist, leicht in kaltem und kochendem Wasser; die Lösung reagirt stark sauer und wird durch die Sonnenstrahlen unter grüner Färbung und späterer Ausscheidung von braunem Uranoxyd zersetzt. — Antimonoxyd löst sich kaum in Milchsäure, aber in beträchtlicher Menge in saurem milchs. Kali, ohne dafs jedoch eine krystallisirte Verbindung zu erhalten war; auch die Verbindungen von Milchsäure mit Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde konnten nicht krystallisirt erhalten werden. — *Milchs. Eisenoxydul* stellten sie dar nach Pagenstecher's Vorschrift (aus der Mischung von milchs. Ammoniak mit Eisenchlorür scheidet sich nach 24 Stunden das milchs. Eisenoxydul krystallisirt ab), oder besser durch Zersetzung des schwefels. Eisenoxyduls durch milchs. Baryt in einem Kolben bei Kochhitze, und Zusatz von Weingeist zu dem Filtrat; es krystallisirt aus Wasser in ziemlich grofsen hellgelben Nadeln, aus wässerigem Weingeist in kleinen weifsen Nadeln; lufttrocken ist es FeO, $C_6H_5O_5 + 3\,HO$, es ist luftbeständig und verliert bei 50 bis 60° Wasser (an der Luft unter Oxydation und dunkler Färbung); es löst sich schwer in kaltem, ziemlich in kochendem Wasser und Alkohol, die Lösungen reagiren sauer und färben sich an der Luft dunkelbraun. — Für das *milchs. Zinkoxyd* im krystallisirten lufttrockenen Zu-

Milchsäure.

Milchsäure. stand bestätigten sie die Formel ZnO, $C_6H_5O_5$ + 3 HO; es löst sich nach ihnen in 58 kaltem, 6 kochendem Wasser, kaum in kaltem und kochendem Alkohol; die Lösungen sind sauer. Eine ganz entsprechende Zusammensetzung hat das *milchs. Nickeloxydul* (apfelgrüne Nädelchen oder krystallinische Krusten; 2 Atome Wasser entweichen bei 100°, das dritte erst bei 130°), *Kobaltoxydul* (pfirsichblüthrothe) und *Manganoxydul* (farblose oder schwach amethystfarbige Krystalle), und die *milchs. Magnesia* (Krystallkrusten, welche nicht verwittern). — *Einfach-milchs. Kalk* krystallisirt aus der wässerigen concentrirten Lösung in harten Körnern, die aus concentrisch gruppirten strahligen Krystallen bestehen, CaO, $C_6H_5O_5$ + 5 HO (E. und M. fanden, dafs alles Wasser bei 100° entweicht), und sich in 9,5 kaltem, nach jedem Verhältnifs in kochendem Wasser, gar nicht in absolutem Alkohol lösen; die wässerige Lösung reagirt neutral; aus der Lösung in wässerigem Weingeist setzt sich der milchs. Kalk als ein Brei von Krystallen ab, welche gleichfalls den angegebenen Wassergehalt besitzen. Die wässerige Lösung dieses Salzes mit überschüssigem Chlorcalcium versetzt und stark eingedampft, giebt luftbeständige prismatische Krystalle einer Verbindung CaCl + CaO, $C_6H_5O_5$ + 6 HO, welche in Wasser und kochendem wässrigem Weingeist leicht, in kaltem Alkohol wenig, in warmem ziemlich löslich ist, bei 110° 5 HO verliert, und bei dem Umkrystallisiren aus Wasser ein Salz von geringerem Chlorgehalt giebt. *Zweifach-milchs. Kalk* wird dargestellt durch Zusatz von Milchsäure zu der Lösung des einfach-sauren Salzes; die Lösung giebt zuerst Krystalle des letztern Salzes, bis zur Syrupconsistenz eingedampft concentrisch-faserige Krystallmassen von CaO, $C_6H_5O_5$ + HO, $C_6H_5O_5$ + 2 HO; dieses saure Salz löst sich in Alkohol, verliert bei 80° 2 HO und zersetzt sich bei stärkerer Erhitzung. — *Milchs. Strontian* ist ein neutral reagirendes, dem Kalksalz ähnliches, Salz, lufttrocken SrO, $C_6H_5O_5$, bei 100° wasserfrei werdend. — *Einfach-milchs. Baryt* war nicht krystallisirt zu erhalten, *zweifach-milchs.* wurde aber als ein

sehr sauer reagirendes, deutlich krystallisirtes, luftbeständiges Salz dargestellt, lufttrocken BaO, $C_6H_5O_5 + HO, C_6H_5O_5$; bei bei 100° sinkt es etwas zusammen und riecht empyreumatisch. — Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz konnte nicht in Krystallen erhalten werden. — E. und M. glauben, dafs die Milchsäure eine zweibasische Säure und ihre Formel zu verdoppeln sei, und dafs die Existenz der beschriebenen sauren Salze und die Umwandlung in Buttersäure hierfür sprechen (1). Milchsäure.

Engelhardt (2) hat auch *milchs. Wismuthoxyd* untersucht. Kohlens. Wismuthoxyd oder Wismuthoxydhydrat löst sich nur in geringer Menge in Milchsäure, ohne dafs sich ein unlösliches Salz bildet; aus der eingedampften, stark sauren, Lösung setzt sich bei dem Erkalten in kleinen Nadeln ein Salz ab, welches reichlicher erhalten wird, wenn man etwas überschüssiges milchs. Alkali mit einer salpeters. Lösung von Wismuthoxyd kalt mischt, und den bei concentrirten Lösungen entstehenden Krystallbrei in möglichst wenig Wasser löst, wo sich das milchs. Wismuthoxyd bald in krystallinischen Krusten absetzt (die Mutterlauge, mit Weingeist bis zur milchigen Trübung versetzt, giebt nach einiger Zeit noch mehr davon); dieses Salz ist $BiO_3, 2C_6H_5O_5$; es löst sich nur wenig in kaltem, mehr in heifsem Wasser, letztere Lösung bildet indefs bei dem Erkalten keine Krystalle, sondern bei dem Eindampfen Krystallkrusten, die in wenig Wasser löslich sind und mit mehr Wasser eine starke Trübung geben. — Bei der Mischung von milchs. Natron und salpeters. Wismuthoxyd in der Wärme, oder Zusatz von letzterem zu der mäfsig verdünnten Lösung des überschüssigen ersteren Salzes und Kochen, entsteht ein reichlicher pulvriger Niederschlag $BiO_3, C_6H_5O_5$, welcher auch durch kochendes Wasser nicht gelöst noch zersetzt wird.

Liebig (3) beobachtete, dafs die aus Muskelfleisch dargestellte Milchsäure ein krystallisirtes Kalksalz bildet

(1) Man kann hinzufügen, dafs dann die Formel der Milchsäure auch zu der des Milchzuckers und des Traubenzuckers in einfacherer Beziehung steht. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 367; Pharm. Centr. 1848, 491. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXII, 326.

Milchsäure. welches 4, ein Zinkoxydsalz welches 2 At. Wasser enthält; er betrachtete es als möglich, dafs diese Verschiedenheiten des Wassergehalts von dem für diese Salze sonst (vergl. das Vorhergehende) gefundenen darauf beruhen, dafs er die krystallisirten Salze durch Verdampfen, nicht durch Abkühlen dargestellt hatte. — Engelhardt (1) zeigte indefs, dafs die aus Fleisch erhaltene *(a)* und die aus Zucker dargestellte *(b)* Milchsäure wirklich Salze von verschiedenem Wassergehalt geben, welche sich auch sonst noch in Beziehung auf die Temperatur, wo sie Wasser abgeben oder zersetzt werden, auf die Löslichkeit und auf die äufseren Eigenschaften verschieden zeigen. Der *a* milchs. Kalk aus Wasser krystallisirt enthält stets 4, der *b* milchs. ebenso stets 5 At. Wasser; aus Weingeist krystallisiren beide mit 5 At. Wasser, aber dieses Salz der *a* Milchsäure in Wasser umkrystallisirt zeigt dann wieder einen Gehalt von 4 At. Wasser. Der *a* milchs. Kalk mufs länger bei 100° erhalten werden um alles Wasser zu verlieren, als der *b* milchsaure; ersterer braucht 12,4, letzterer 9,5 kaltes Wasser zur Auflösung. Die *a* milchs. Magnesia löst sich leichter in Wasser und Weingeist als die *b* milchsaure; erstere enthält wahrscheinlich 4, letztere 3 At. Wasser. Das *a* milchs. Zinkoxyd enthält stets 2, das *b* milchs. 3 At. Wasser; ersteres verliert das Wasser bei 100° langsamer und zeigt bei 150° Zersetzung, während letzteres das Wasser bei 100° schnell abgiebt und noch bei 210° keine Zersetzung zeigt; ersteres löst sich in 5,7 kaltem, 2,88 kochendem Wasser, in 2,23 kaltem und in fast ebenso viel kochendem Alkohol, letzteres in 58 kaltem, 6 kochendem Wasser und fast gar nicht in Alkohol. Das *a* milchs. Kupferoxyd krystallisirt in kleinen matten himmelblauen Wärzchen, das *b* milchsaure in ziemlich grofsen, glänzenden, wohlausgebildeten, dunkelblauen oder grünlichen Krystallen; ersteres löst sich in 1,95 kaltem, 1,24 kochendem Wasser und viel leichter in Alkohol, letz-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 359; Pharm. Centr. 1848, 465.

teres in 6 kaltem, 2,2 kochendem Wasser, 115 kaltem und 26 kochendem Alkohol; ersteres verliert über Schwefelsäure nur wenig Wasser, und auf 140° längere Zeit erhitzt löst es sich nur theilweise in Wasser unter Zurücklassung von Kupferoxydul, während der Wassergehalt des letzteren schnell über Schwefelsäure oder bei 100° entweicht und es sich bei 200 bis 210° unter Verglimmen und Zurücklassung von metallischem Kupfer zersetzt; ersteres enthält etwa 9 pC. Wasser, letzteres 2 Atome (13,0 pC.). — Liebig hatte ein basisches Zinksalz mit der Milchsäure des Sauerkrauts erhalten, Engelhardt vermochte nicht ein solches mit der aus Zucker bereiteten Milchsäure darzustellen. Engelhardt hält es für möglich, die *a* Milchsäure könne eine einbasische (in Verbindung mit Basen $C_6H_5O_5$), die *b* Milchsäure eine zweibasische Säure ($C_{12}H_{10}O_{10}$) sein. — Heintz (1) hat für das Zinkoxydsalz Engelhardt's Beobachtungen bestätigt, und zugleich gezeigt, dafs die *a* und die *b* Milchsäure keineswegs etwa in der Art verschieden sind, dafs die eine weniger Sauerstoff und Wasserstoff (im Verhältnifs wie im Wasser) enthalte als die andere und nur ein Rückhalt an Wasser in den Salzen der ersteren sie als isomer mit der zweiten erscheinen lasse; er schlägt für die im Muskelfleisch enthaltene Säure den Namen *Paramilchsäure* vor. Milchsäure.

Marsson (2) hat auf die Igasursäure wieder aufmerksam gemacht, welche Pelletier und Caventou in den Ignatiusbohnen und Krähenaugen entdeckt, Carriol der Milchsäure ähnlich gefunden und Berzelius als mit dieser identisch betrachtet hatte. Marsson fällte die Flüssigkeit, aus welcher das Strychnin und Brucin durch Magnesia abgeschieden waren, durch essigs. Bleioxyd, wo ein starker Niederschlag entstand, während das milchs. Bleioxyd leicht löslich ist. Die nach Zersetzung der Bleioxydverbindung durch Schwefelwasserstoff erhaltene Flüssigkeit konnte nicht Igasursäure.

(1) Pogg. Ann. LXXV, 391; Pharm. Centr. 1849, 134; Chem. Gaz. 1849, 89. — (2) Arch. Pharm. [2] LV, 295; Pharm. Centr. 1849, 93.

zum Krystallisiren gebracht werden, eben so wenig die Verbindung mit Kalk, Ammoniak oder Zinkoxyd; durch Sättigen mit Barytwasser und Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wurde ein nicht krystallisirendes Salz erhalten, welches bei 100° getrocknet einen dem milchs. Baryt nahe entsprechenden Barytgehalt ergab. Mangel an Material verhinderte eine vollständigere Untersuchung.

Schleimsäure. Hagen (1) hat die Schleimsäure und ihre Salze untersucht. Er fand, dafs bei der Erzeugung der Schleimsäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker jedesmal Oxalsäure als Nebenproduct auftritt, und zwar vorzugsweise als directes Oxydationsproduct des Milchzuckers und nur in geringer Quantität als Oxydationsproduct der Schleimsäure; dafs man bei der Anwendung einer mäfsig concentrirten Salpetersäure ein Maximum an Schleimsäure erhält; dafs bei Anwendung concentrirterer Salpetersäure wahrscheinlich ein Theil der sich bildenden Schleimsäure, bei verdünnterer Salpetersäure aber der Milchzucker fast ausschliefslich in Oxalsäure verwandelt werde. Im günstigsten Falle erhielt er von 100 Milchzucker 35,9 Schleimsäure (2). — Hagen schliefst sich der Ansicht an, dafs die Schleimsäure eine zweibasische Säure ($C_{12}H_8O_{14}$) sei, und findet eine Stütze dafür darin, dafs bei der Annahme eines nur halb so grofsen Atomgewichts für die Säure der Wassergehalt mehrerer Salze in complicirten und ungewöhnlichen Atomverhältnissen stehe. — *Neutrales schleims. Kali*, durch Sättigung der Säure mit Kali oder kohlens. Kali zu erhalten, setzt sich aus einer siedend heifsen Lösung in weifsen krystallinischen Körnern ab, lufttrocken und bei 100° 2 KO, $C_{12}H_8O_{14}$ + HO (HO

(1) Pogg. Ann. LXXI, 531; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 347; Pharm. Centr. 1847, 561; J. pharm. [3] XII, 310. — (2) Guckelberger erhielt 60 bis 65 Procent Schleimsäure durch Erwärmen von 2 Milchzucker und 4 Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. bis zum Eintreten einer stürmischen Einwirkung, Abkühlen und abermaliges gelindes Erwärmen.

entweicht bei 150°); die Mutterlauge nimmt, selbst bei Anwendung sorgfältig gereinigter Schleimsäure, eine braune Farbe an; auf Zusatz einer mit wenig Ammoniak versetzten Lösung von salpeters. Silberoxyd und Erwärmen scheidet sich an den Wänden des Gefäfses metallisches Silber ab, ohne dafs indefs die Gegenwart von Zuckersäure nachzuweisen gewesen wäre. *Saures schleims. Kali* (lufttrocken und bei 100° KO, HO, $C_{12}H_8O_{14} + 2$ HO), dessen Existenz Hefs geläugnet hatte, wird erhalten, indem man von zwei gleichen Gewichtsmengen Schleimsäure die eine mit kohlens. Kali sättigt und die andere hinzufügt; es bildet kleine durchsichtige Krystalle, die in Wasser leichter löslich sind als das neutrale Salz. — *Neutrales schleims. Natron* krystallisirt bei allmäligem Abdampfen einer mit kohlens. Natron neutralisirten Lösung von Schleimsäure in grofsen wasserklaren Krystallen 2 NaO, $C_{12}H_8O_{14} + 9$ HO, welche an der Luft verwittern und auf 100° erhitzt zu 2 NaO, $C_{12}H_8O_{14}$ + HO werden; letzteres Salz scheidet sich bei dem raschen Eindampfen einer Lösung von schleims. Natron ab. — Schleimsäurelösung wird durch schwefels. Magnesia nicht gefällt; die Lösungen von schleims. Ammoniak und schwefels. Magnesia geben bei der Mischung einen Niederschlag von *schleims. Magnesia*, dessen Menge sich bei dem Kochen bedeutend vermehrt, bei 100° getrocknet 2 MgO, $C_{12}H_8O_{14} + 4$ HO. — Gegen Chlorcalciumlösung verhält sich die Schleimsäure ebenso; *der schleims. Kalk* ist bei 100° getrocknet 2 CaO, $C_{12}H_8O_{14} + 3$ HO, und in Essigsäure löslich. — Auch mit Chlorbaryum giebt Schleimsäure keinen Niederschlag, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak, namentlich und zuerst an den Stellen der Gefäfswandung, welche man mit einem Glasstab berührt hat; der krystallinische Niederschlag von *schleims. Baryt* ist, bei 100° getrocknet, 2 BaO, $C_{12}H_8O_{14} + 3$ HO. — *Schleims. Kupferoxyd* wird erhalten durch Fällung von schwefels. Kupferoxyd mit schleims. Ammoniak; es ist ein bläulichweifses, in Wasser unlösliches Pulver, bei 100° getrocknet

Schleimsäure. $2 CuO, C_{12} H_8 O_{14} + HO$. — *Schleims. Eisenoxydul*, auf ähnliche Weise dargestellt, ist ein gelblich-weißes, an der Luft sich nicht veränderndes Pulver, bei 100° getrocknet $2 FeO, C_{12} H_8 O_{14} + 4 HO$; auf 150 bis 160° erhitzt wird es zu einer braunen, an der Luft sich selbst entzündenden, Masse. — *Schleims. Bleioxyd*, durch Fällung einer Schleimsäurelösung mit essigs. Bleioxyd erhalten, ist ein weißes, körniges, in Wasser unlösliches Pulver; bei 100° getrocknet ist es $2 PbO, C_{12} H_8 O_{14} + 2 HO$, bei 150° wasserfrei und dann zimmtbraun; die Angabe, daß man ihm durch Ammoniak einen Theil der Säure entziehen könne, wurde nicht bestätigt gefunden. Durch Fällung von schleims. Ammoniak mit basisch essigs. Bleioxyd wurde ein schleimiger, wenig in Wasser löslicher, essigsäurehaltiger Niederschlag von sehr wechselndem Bleioxydgehalt (62 — 79 pC.) erhalten. Für *schleims. Silberoxyd*, aus salpeters. Silberoxyd und schleims. Ammoniak dargestellt, wurde die Formel $2 AgO, C_{12} H_8 O_{14}$ bestätigt gefunden.

Camphersäure. Blumenau (1) hat Mittheilungen gemacht über eine Säure, welche er aus Campher durch Behandlung mit Salpetersäure und Erhitzen bis zum Auftreten weißer Dämpfe erhielt, und welche Verschiedenheiten von der gewöhnlichen Camphersäure zeigte.

Chinasäure. Chinon. Woskresensky hatte für das Chinon die relative Atomzusammensetzung $C_3 HO$ bestimmt (2), Wöhler für dasselbe die Formel $C_{25} H_8 O_8$, Laurent später die (mit Woskresensky's Bestimmung übereinstimmende) Formel $C_{24} H_8 O_8$ angenommen. Wöhler (3) hat nun gefunden, daß letztere Formel der Zusammensetzung des Chinons sowohl als der seiner Verwandlungsproducte besser entspricht, als die von ihm früher angenommene.

Adstringirende Extracte. Ueber die unter den Namen Catechu, Gambir und Kino im Handel vorkommenden adstringirenden Extracte

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 119. — (2) W. ist, Gerhardt's Behauptung (Compt. rend. des trav. chim. 1849, 223) entgegen, von dieser Formel nie abgegangen. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXV, 349; Compt. rend. XXVI, 121.

hat Guibourt (1) eine umfassende Monographie veröffentlicht. — Ueber verfälschtes braunes Catechu (aus gelbem durch Zusatz von Alaun dargestellt) hat Reinsch (2) Mittheilung gemacht. Adstringirende Extracte.

Gerbsäure. Nach Pelouze ist von den zwei Schichten, welche bei Ausziehen der Galläpfel mit wasserhaltigem Aether erhalten werden, die untere eine Auflösung von viel Gerbsäure in Wasser, die obere eine von wenig Gerbsäure in Aether. Nach Mohr (3) hingegen ist die untere Schicht eine Auflösung von Gerbsäure in Aether, welche das sonderbare Verhalten zeigt, sich nicht mit mehr Aether zu mischen; setzt man zu einer gesättigten Lösung von Gerbsäure in Aether mehr Aether und dann Wasser, so erhält man drei Schichten (unten Gerbsäure in Wasser gelöst, in der Mitte Gerbsäure in Aether gelöst, oben Aether mit Farbstoff und wenig Gerbsäure). Er empfiehlt zur Ausziehung der Gerbsäure eine Mischung von gleichen Volumen Aether und Weingeist.

Wetherill (4) fand zur Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure am geeignetsten, Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. mit dem 4fachen Volum Wasser zu mischen, und 500 Cubikcentim. der Mischung mit 50 Grm. trockner Gerbsäure sieden zu lassen, bis die Flüssigkeit bei dem Erkalten krystallisiren konnte. Er erhielt aus 100 Gerbsäure höchstens 87,4 Gallussäure. Seine Analyse der bei 110° getrockneten Gerbsäure stimmt mit der Formel $C_{18}H_8O_{12}$; er hält es indefs für wahrscheinlich, dafs die Formel $C_{14}H_6O_{10}$ richtiger, und die Gerbsäure mit der bei 100° getrockneten Gallussäure ($C_7H_3O_5$) isomer sei.

Ferner hat Mulder (5) Untersuchungen über die Gerbsäure veröffentlicht. Er betrachtet sie, im wasserfreien

(1) J. pharm. [3] XI, 24. 260. 360; XII, 37. 183. 267; im Ausz. Repert. Pharm. [2] XLVIII, 321. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XVII, 201; Pharm. Centr. 1849, 159. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXI, 352. — (4) J. pharm. [3] XII, 107; J. pr. Chem. XLII, 247; Pharm. Centr. 1847, 749. — (5) Scheikundige Onderzoekingen IV, 639; Repert. Pharm. [3] I, 311; II, 38.

Gerbsäure. Zustand gedacht, als $C_{28}H_9O_{17}$. Um die Gerbsäure von hygroscopischem Wasser zu befreien, müsse man sie lange in einem Strom trockner Luft bei 120° erhalten, dann sei sie $C_{28}H_9O_{17} + HO$, und verliere sie etwa 3 pC. (berechnet 2,8) Wasser, wenn man sie mit Wasser und Bleioxyd menge und bei 120° trockne. Werde Ammoniak längere Zeit über Gerbsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur geleitet, und das überschüssige Ammoniak durch einen Luftstrom entfernt, so entstehe eine Verbindung $NH_4O, C_{28}H_9O_{17} + 3 NH_3$, welche bei 100° bräunlich werde und dann eine Verbindung $2 NH_4O, C_{28}H_7O_{15}$ sei, bei 120° getrocknet aber (noch brauner) $NH_4O, C_{28}H_8O_{16}$ sei. Er sucht zu zeigen, dafs sowohl frühere als unter seiner Leitung angestellte neuere Analysen gerbsaurer Salze mit seiner Ansicht über die Zusammensetzung dieser Säure übereinstimmen, wobei er indefs manchmal etwas complicirte atomistische Verhältnisse zu Hülfe nimmt; 5 verschiedene Bleioxydsalze (1 At. Säure auf $\frac{3}{2}$, 2, 3, 4, 5 PbO) nimmt er an; ein von Büchner untersuchtes Natronsalz deutet er als auf 4 At. Gerbsäure 5 NaO enthaltend; als ein Salz, welches auf 1 At. Säure 1 At. Basis enthalte, führt er nur ein von Büchner untersuchtes Kalisalz an. — Er fand die Angaben von Pelouze bestätigt, dafs die Zerlegungsproducte von Gerbsäure wie von Gallussäure bei längerer, 250° nicht übersteigender Erhitzung Wasser, Kohlensäure, sublimirende Pyrogallussäure und zurückbleibende Melangallussäure sind; von letzterer erhielt er 53 bis 58 pC. der angewandten Gerbsäure. Auch für die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Pyrogallussäure fand er Pelouze's Angaben bestätigt; für die bei 140° getrocknete Melangallussäure hält er aber die Formel $C_{40}H_{10}O_{14}$, für das durch Digeriren überschüssiger Säure mit Kali und Abdampfen erhaltene und bei 130° getrocknete Kalisalz die Formel $KO, C_{40}H_{10}O_{14}$ für wahrscheinlich. — Die Bildung der bei der Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure durch Säuren auftretenden braunen Substanz kann man nach ihm

sehr beschränken, wenn man die Gerbsäure mit Wasser und Salzsäure mehrere Tage bei 100° und völlig abgeschlossener Luft digeriren läfst. Gerbsäure.

Wittstein (1) schliefst aus seinen Versuchen über die Verbindungen des Eisenoxyds mit der Gerbsäure, dafs dem Niederschlag, welcher sich nach und nach in gemischten Lösungen von Gerbsäure und schwefels. Eisenoxydul bildet, constante Zusammensetzung aus 1 At. Eisenoxyd auf 4 At. Gerbsäure (diese als $C_{18}H_8O_{12}$ betrachtet) zukomme; der in Eisenoxydlösungen durch Gerbsäure entstehende Niederschlag sei hingegen von veränderlicher Zusammensetzung.

Rochleder hat die im Kaffee, im Thee und im Paraguaythee vorkommenden Säuren untersucht. In einer früheren Arbeit (2) hatte er für die Kaffeegerbsäure, wie sie in Verbindungen enthalten ist, die Formel $C_{16}H_9O_8$ gegeben, Payen (3) hatte hingegen dafür die Formel $C_{14}H_8O_7$ aufgestellt; Rochleder hat sich später (4) überzeugt, dafs letztere Formel die richtige ist. Dieselbe Säure fand er (5) an Caffeïn gebunden in dem Paraguaythee (den Blättern von *Ilex paraguayensis*), und stellte sie daraus dar, indem er diesen Thee mit 40grädigem Weingeist auszog, so lange dieser eine gelbe Färbung annahm, den alkoholischen Auszug so lange mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Bleioxyd versetzte als der Niederschlag nicht ganz rein gelb war, die abfiltrirte Flüssigkeit mit essigs. Bleioxyd vollständig fällte, den dann entstehenden schön eigelben Niederschlag mit Weingeist auswusch und mit Weingeist angerührt durch Schwefelwasserstoff zersetzte. — Rochleder hat aufserdem die Veränderung der Kaffeegerbsäure durch Sauerstoff bei Gegenwart von Basen untersucht (6); Kaffeegerbsäure.

(1) Repert. Pharm. [2] XLV, 289. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIX, 300. — (3) J. pharm. [3] X, 266. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 35; Wien. Acad. Ber. II (1848), 224; Pharm. Centr. 1848, 697. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 39; Wien. Acad. Ber. II (1848), 228; Pharm. Centr. 1848, 701. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 193; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 913.

Kaffeegerbsäure. diese Veränderung ist anders bei Gegenwart von Ammoniak als bei der von Kali oder Natron; ist Baryt oder Kalk zugegen, so tritt zuerst dieselbe Veränderung ein wie bei Ammoniak, aber diese geht bald über in die bei Kali oder Natron sich zeigende. Genauere Angaben hat er über die Veränderung bei Gegenwart von Ammoniak mitgetheilt; es bildet sich hier eine Säure, welche er *Viridinsäure* nennt und deren Darstellung in folgender Art geschieht. Man bereitet eine Auflösung von reiner Kaffeegerbsäure durch Ausziehen getrockneter und gestofsner Kaffeebohnen mit Weingeist, Vermischen des Auszugs mit Wasser um das Fett abzuscheiden, Erhitzen der filtrirten Flüssigkeit zum Sieden, Fällen mit essigs. Bleioxyd, Auswaschen des Niederschlags und Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff. Die durch Erwärmen von Schwefelwasserstoff befreite weingelbe Lösung wird bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak dunkelgelb, dann unter Absorption von Sauerstoff grüngelb, nach 36 Stunden dunkel blaugrün und bei längerem Stehen braun. Die blaugrüne Flüssigkeit wird auf Zusatz von Essigsäure kastanienbraun; Zusatz von Alkohol bewirkt die Ausscheidung schwarzer Flocken (diese sind in wässerigem und reinem Alkohol unlöslich, löslich in Alkalien, und geben hieraus mit essigs. Bleioxyd gefällt, ein schwarzes Bleioxydsalz; sie gleichen in allen Eigenschaften der Metagallussäure von Pelouze und der Japonsäure von Svanberg; ihr Atomgewicht ist nach Einer Bestimmung 237); die von den schwarzen Flocken abfiltrirte braune Flüssigkeit (die durch Sättigen mit einer Basis sogleich wieder grünblau wird) giebt mit essigs. Bleioxyd einen blauen Niederschlag, welcher (mit heifsem Weingeist gewaschen, im Vacuum und bei 100° getrocknet) nahe die Zusammensetzung PbO, $C_{14}H_8O_7$ zeigte. Durch Ausziehen von gepulverten (früher mit Weingeist ausgekochten) Kaffeebohnen mit Wasser, Erhitzen der filtrirten Flüssigkeit zum Sieden, Fällen mit essigs. Bleioxyd, Zersetzen des mit Alkohol angerührten Niederschlags, Mischen der entstehenden

Flüssigkeit mit Ammoniak und 24stündiges Stehenlassen an der Luft, Zusatz von Weingeist, Abfiltriren des entstehenden grünblauen Niederschlags, Auswaschen desselben mit Weingeist dem etwas Essigsäure zugesetzt war (er löst sich in Essigsäure mit brauner Farbe), Fällen der braunen Lösung mit essigs. Bleioxyd wurde eine indigblaue Verbindung erhalten, welche bei 100° getrocknet die Zusammensetzung PbO, $C_{14}H_7O_8$ ergab. Durch Zersetzung eines solchen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man nach dem Verdampfen eine amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe auflöst und daraus durch Wasser in blauen Flocken gefällt wird. Die braune vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Alkalien sogleich grün gefärbt; mit Barytwasser giebt sie einen bläulich-grünen Niederschlag, bei 100° getrocknet 2 BaO, $C_{14}H_8O_9$. Die Kaffeebohnen verdanken ihre grüne Farbe einer kleinen Menge viridins. Kalkerde. — Kaffeegerbsäure giebt mit Kali an der Luft eine dunkelbraune Lösung, aus welcher Alkohol ein braunes, in Wasser lösliches Kalisalz fällt. — Eine zweite, neben der Kaffeegerbsäure in den Kaffeebohnen enthaltene, von Pfaff zuerst aufgefundene, Säure erhielt Rochleder auf dem von diesem angegebenen Weg, durch Fällung des wässerigen Dekokts von Kaffeebohnen (welche vorher mit etwas heifsem Weingeist behandelt waren) mit essigs. Bleioxyd, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Abdampfen der Flüssigkeit zur Syrupdicke und Eintragen derselben in Alkohol, wo sich leichte Flocken ausschieden, die zu einem lockeren Pulver eintrockneten; diese Säure scheint Kohlenstoff und Wasser in demselben Verhältnifs wie die Kaffeegerbsäure zu enthalten, aber mehr Sauerstoff. Kaffeegerbsäure.

Bei einer neuen Untersuchung des Thees (der Blätter von *Thea bohea*) fand Rochleder (1) darin aufser gewöhnlicher Gerbsäure und einer sehr kleinen Menge einer nicht Boheasäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 202; Pharm. Centr. 1848, 25.

Boheasäure. näher untersuchten krystallisirbaren Säure eine andere neue Säure, die er *Boheasäure* nannte. Durch Fällen eines siedendheifsen Decocts von Theeblättern mit essigs. Bleioxyd, Abfiltriren, Trennung von dem nach 24 Stunden entstandenen geringen Niederschlag, Neutralisation der Flüssigkeit mit Ammoniak, Zersetzen des (mit Alkohol angerührten) Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Fällen der Flüssigkeit mit alkoholischer Lösung von essigs. Bleioxyd wurde ein Bleioxydsalz erhalten, welches bei 100° getrocknet annähernd die Zusammensetzung $PbO, C_7 H_5 O_6$ hatte; in ähnlicher Weise (nur wurde die letzte Fällung mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung vorgenommen) ein anderes, bei 100° getrocknet $2 PbO, C_7 H_4 O_5$. Durch Fällen der aus dem Bleioxydsalz abgeschiedenen Säure mit Barytwasser entstand ein Barytsalz $BaO, C_7 H_5 O_6$; die eingedampfte, bei 100° und im luftleeren Raum abwechselnd getrocknete Säure ist eine im gepulverten Zustande blafsgelbe, bei 100° zu einem harzartigen rothen Körper schmelzende, an der Luft zerfliefsliche, in Wasser und Alkohol lösliche Substanz von der Zusammensetzung $C_7 H_5 O_6$. Ein Pfund Thee giebt nicht mehr als 1,5 Grm. reines boheas. Bleioxyd.

Angelikasäure. Ricker und Reinsch (1) haben nachgewiesen, dafs die von Reinsch in der Moschus- oder Sumbulwurzel aufgefundene und als Sumbulolsäure bezeichnete (2) Säure mit der Angelikasäure nach den physikalischen Eigenschaften und nach der Zusammensetzung identisch ist. — Hinsichtlich dieser Säure vergl. auch bei Römisch-Kamillenöl.

Benzoësäure. Ueber Bildung von Benzoësäure vergl. die Zersetzung von Caseïn u. s. w. mit Schwefelsäure und Braunstein und zweifach-chroms. Kali.

Saint-Evre (3) hat verschiedene Zersetzungsproducte der Benzoësäure untersucht. Löst man 60 Grm. Benzoësäure

(1) Jahrb. pr. Pharm. XVI, 12; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 341. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XIII, 68. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXV, 484; J. pr. Chem. XLVI, 449; theilweise im Ausz. Compt. rend. XXV, 912; Pharm. Centr. 1848, 62, und Compt. rend. XXVII, 437; Pharm. Centr. 1848, 950.

und 200 Kalihydrat in 300 bis 350 Wasser, und läfst in der Kälte einen Strom von Chlorgas durch die Flüssigkeit streichen, so färbt sich diese gelb, grüngelb, grün, dann wieder gelb, und zuletzt setzt sich ein grauer krystallinischer Niederschlag ab; während der ganzen Operation entwickelt sich Kohlensäure. Der Niederschlag besteht aus chlors. Kali, wenig unverändertem benzoës. Kali, und dem Kalisalz einer neuen Säure; in der Flüssigkeit bleibt benzoës. Kali und Chlorkalium gelöst. Man setzt ein halb so grofses Volum Wasser zu, sättigt mit Kohlensäure und zuletzt mit sehr wenig verdünnter Salzsäure, und bringt Alles zum Kochen, wo sich der Niederschlag wieder auflöst und sich bald eine ölartige Flüssigkeit abscheidet. Man trennt diese, welche bei dem Erkalten zu einer harten spröden, gelblichen Masse gesteht; man befreit sie von einem Gehalt an Benzoësäure durch wiederholtes Schmelzen in kochendem Wasser, und zuletzt durch Umkrystallisiren in Alkohol oder einer Mischung von Alkohol und Aether. So erhält man den neuen Körper in blumenkohlförmig gruppirten mikroscopischen Krystallen; er schmilzt bei 150° und hat geschmolzen das spec. Gew. 1,29, er kocht bei 215° und ist ohne Zersetzung flüchtig; seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_5ClO_4$; Saint-Evre nennt ihn *Chloroniceïnsäure*. Chloroniceïns. Silberoxyd, AgO, $C_{12}H_4ClO_3$, scheidet sich bei der Bereitung aus alkoholischen Lösungen in weifsen Flocken ab, welche bei dem Auswaschen und Trocknen zu einem krystallinischen Pulver werden. Das Barytsalz hat entsprechende Zusammensetzung und ist ein weifses krystallinisches, in Wasser wenig, in heifsem Alkohol ziemlich lösliches Pulver, welches sich bei dem Erhitzen unter Bildung eines festen und eines flüssigen Kohlenwasserstoffs und Zurücklassung eines kohligen Rückstandes zersetzt. Chloroniceïns. Ammoniak, durch Sättigung der alkoholischen Lösung der Säure mit Ammoniak, krystallisirt frisch bereitet in breiten glimmerartigen Blättern, NH_4O, $C_{12}H_4ClO_3$, welche schmelzbar und unzersetzt flüchtig sind,

Benzoësäure.

Benzoësäure. aber am Lichte braun und sauer reagirend werden. Chloroniceïns. Aethyloxyd, $C_4H_5O, C_{12}H_4ClO_3$, ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,981 bei 10° und dem Siedepunkt 230°; die Lösung desselben in Alkohol giebt, während einiger Zeit mit Ammoniak in Berührung, *Chloroniceïnamid*, $NH_2, C_{12}H_4ClO_2$, welches in grofsen, fettglänzenden, bei 108° schmelzenden Blättern krystallisirt. — Die Chloroniceïnsäure giebt mit rauchender Schwefelsäure eine Säure, deren Barytsalz löslich und wahrscheinlich $2SO_3, C_{12}H_4ClO_3$, BaO, HO ist. — Rauchende Salpetersäure wirkt heftig auf die Chloroniceïnsäure ein, löst sie auf, und bald setzt sich ein in Alkohol löslicher, in breiten fettglänzenden Blättern krystallisirender Körper ab, $C_{12}H_4(NO_4)ClO_4$, Chloroniceïnsäure, worin H durch NO_4 vertreten ist; der Aether dieser Säure, $C_4H_5O, C_{12}H_3(NO_4)ClO_3$, krystallisirt in farblosen Blättern. Aus der Mutterlauge, aus welcher sich $C_{12}H_4(NO_4)ClO_4$ abgeschieden hatte, wurde einmal bei dem Abdampfen eine in langen weifsen Nadeln krystallisirende Substanz, $C_{10}H_4(NO_4)ClO_4$, erhalten. — Wird die Chloroniceïnsäure mit einem Ueberschufs von Kalk oder Baryt destillirt, so geht zuerst eine bräunlichgelb gefärbte Flüssigkeit über, dann scheint die Einwirkung einige Augenblicke einzuhalten; bei weiterer Erwärmung condensirt sich im Hals der Retorte ein citronengelber Körper, und in der Retorte bleibt ein kohliger Rückstand, aus welchem Wasser viel Chlorcalcium auszieht. Die erstere Flüssigkeit befreit man von einem Gehalt an Benzol, indem man sie in einem Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff längere Zeit bei 90° erhält; dann erhitzt man auf 290 bis 295°, wo eine Flüssigkeit übergeht, welche Saint-Evre *einfach-gechlortes Nicen* nennt. Diese ist sehr schwach amberfarbig, und hat ein spec. Gew. 1,141 bei 10°, den Siedepunkt 292 bis 294°, die Zusammensetzung $C_{10}H_5Cl$; die beobachtete Dampfdichte ist 7,2 bis 7,5, die (für eine Condensation auf 2 Vol.) berechnete 6,98. Diese Flüssigkeit wird durch rauchende Salpetersäure mit Heftigkeit angegriffen; nach vollendeter

Einwirkung setzt man 36grädigen Alkohol zu, welcher den neuentstandenen Körper und eine zugleich gebildete harzartige Substanz auflöst; letztere scheidet sich, als weniger löslich, aus der Lösung am ersten ab, und nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren erhält man eine Verbindung $C_{10}H_4(NO_4)Cl$ rein, welche in langen, seidenglänzenden, ambergelben Nadeln krystallisirt, und in Alkohol und Aether löslich ist. Wird diese letztere Verbindung in Alkohol gelöst, mit Ammoniak gesättigt und ein Strom von Schwefelwasserstoff durchgeleitet, so bräunt sich die Flüssigkeit und nimmt dann eine dunkle violett-hyacinthrothe Farbe an; setzt sich nach einigen Stunden kein Niederschlag ab, so leitet man von Neuem Ammoniak und Schwefelwasserstoff ein; dann dampft man unter Kochen ab, behandelt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure und filtrirt; das Filtrat hat eine goldgelbe Farbe und aus ihm krystallisirt salzs. *Chloronicin*, $C_{10}H_6ClN, ClH$, in gelblichen Prismen, deren je drei oder vier gewöhnlich regelmäfsig verwachsen sind, welche selbst in kaltem Wasser sich leicht lösen, und mit Luft in Berührung sich allmälig unter Bräunung zersetzen. Das *Chloronicin*, $C_{10}H_6ClN$, wird aus der Lösung des salzs. Salzes durch Ammoniak in braunen Flocken niedergeschlagen, welche sich in einem Ueberschufs von Wasser lösen, übrigens nicht alkalisch reagiren, und sich bei längerem Zusammenstehen mit der Flüssigkeit zersetzen. Essigs. Chloronicin (erhalten durch Auflösen des rasch gewaschenen, im luftleeren Raum vor Licht geschützt getrockneten Chloronicins in verdünnter Essigsäure) krystallisirt in gelblichen vierseitigen Prismen, welche sich am Licht und in feuchter Luft verändern; es ist $C_{10}H_6ClN, C_4H_4O_4$, und reagirt sauer. Das Doppelsalz mit Platinchlorid, $C_{10}H_6ClN, ClH + PtCl_2$, bildet einen körnigen dunkelgelben Niederschlag. — *Paranicen* nennt Saint-Evre einen Körper, welcher durch Destillation des chloroniceïns. Baryts oder der Chloroniceïnsäure mit Kalk oder Baryt erhalten wird; es ist ein fester citrongelber Kohlenwasserstoff,

Benzoësäure.

Benzoësäure. von durchdringendem Geruch und Geschmack, löslich in Alkohol und Aether, in breiten Blättern krystallisirend; man reinigt es durch Auspressen zwischen Fliefspapier, Waschen mit wenig kaltem Aether und Sublimiren über frischgeglühtem Kalk; sein spec. Gew. ist 1,24, sein Siedepunkt 365°, seine Zusammensetzung $C_{20}H_{12}$; die Dampfdichte wurde zu 4,79 beobachtet, sie berechnet sich (für eine Condensation auf 4 Vol.) zu 4,62. Das Paranicen löst sich unter heftiger Einwirkung in rauchender Salpetersäure, und giebt bei dem Abkühlen nadelförmige, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle von $C_{20}H_{11}$ (NO_4). — *Paranicin* wird ein Körper genannt, welcher durch Behandlung des Paranicens mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff in der oben angegebenen Weise entsteht, und aus dem salzs. Salz durch Ammoniak in hellgelben, in Wasser unlöslichen Flocken niedergeschlagen wird; es ist $C_{20}H_{13}N$, in Wasser unlöslich, in Aether löslich; wird es frisch bereitet in letzterem gelöst und abgedampft, so verwandelt es sich in ein ambergelbes Oel, welches in Salzsäure löslich ist und wo dann Ammoniak weifse Flocken niederschlägt. Das salzs. Paranicin krystallisirt in Octaëdern, welche an der Luft, in der Wärme und am Licht sich zersetzen und sauer reagiren; das Doppelsalz mit Platinchlorid, $C_{20}H_{13}N,HCl + PtCl_2$, ist ein krystallinischer, in Aether kaum löslicher Niederschlag.

Erwärmt man Phosphorchlorid mit gut getrockneter Benzoësäure, so destillirt, nach Cahours (1), eine rauchende Flüssigkeit über, welche neben Phosphoroxychlorid und überschüssigem Phosphorchlorid das von Liebig und Wöhler entdeckte Chlorbenzoyl enthält. Man trennt letzteres von den beiden ersteren durch Destillation und Auffangen der zwischen 195 und 200° übergehenden Portion. Es hat ein spec. Gew. 1,250 bei 15°, eine Dampfdichte von 4,987 (4,901 berechnet sich für eine Condensation auf 4 Vol.), gab auch

(1) In der S. 368 angeführten Abhandlung.

bei der Analyse Zahlen, die mit der Zusammensetzung des Chlorbenzoyls übereinstimmen, und lieferte mit Alkohol Benzoëäther, mit Ammoniak Benzamid und mit Anilin Benzanilid. Die Zersetzung ist also : Benzoësäure.

$$PCl_5 + C_{14}H_6O_4 = ClH + PCl_3O_2 + C_{14}H_5ClO_2.$$

Benzoës. Kali verhält sich gegen Phosphorchlorid genau wie die Säure. Benzoëäther wird davon nicht zersetzt.

Durch Kochen von Benzoësäure mit concentrirter oder besser mit rauchender Salpetersäure entsteht die von Mulder entdeckte Nitrobenzoësäure, Benzoësäure worin 1 H durch 1 (NO_4) ersetzt ist. Durch einstündiges Kochen von Benzoësäure mit einer Mischung von rauchender Schwefel- und Salpetersäure werden nach Cahours (1) 2 H in der Benzoësäure durch 2 (NO_4) ersetzt, es entsteht *Binitrobenzoësäure*. Um diese zu bereiten, setzt man geschmolzene Benzoësäure zu der auf 50 bis 60° erwärmten Säuremischung; während sich die Benzoësäure löst, findet eine schwache Gasentwicklung statt. Man erwärmt dann allmälig bis sich die Flüssigkeit zu trüben beginnt; wenn sie erkaltet ist, so scheiden sich auf Zusatz von Wasser gelbliche Flocken ab, welche durch Waschen mit Wasser weifs werden; reagirt das Waschwasser nicht mehr sauer, so prefst man die Substanz zwischen Fliefspapier, und löst sie in kochendem Alkohol, aus welchem sie sich bei dem Erkalten in glänzenden kleinen Krystallen ausscheidet. Die so erhaltene Binitrobenzoësäure, $C_{14}H_4(NO_4)_2O_4$, schmilzt bei wenig erhöhter Temperatur, und sublimirt bei vorsichtiger Erhitzung unzersetzt; sie löst sich fast gar nicht in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, leicht und ohne Zersetzung in Salpetersäure, ohne Zersetzung in gelind erwärmter concentrirter Schwefelsäure, während bei stärkerer Erhitzung Zersetzung eintritt. Sie bildet mit Natron, Kali und Ammoniak lösliche und krystallisirbare, mit Bleioxyd und Silberoxyd wenig lösliche

(1) In der S. 387 angeführten Abhandlung.

Benzoësäure. Salze; das Silberoxydsalz, $AgO, C_{14}H_3(NO_4)_2O_3$, ist weifs. Binitrobenzoës. Aethyloxyd, $C_4H_5O, C_{14}H_3(NO_4)_2O_3$, bildet sich, wenn man bis zur Sättigung Binitrobenzoësäure in kochendem Alkohol löst, wo sich nach einiger Zeit, und noch reichlicher auf Zusatz von Wasser, der Aether als ein Oel abscheidet, welches bei dem Erkalten fest wird; aus der heifs gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt er bei dem Erkalten in langen, dünnen, glänzenden, kaum gelblich gefärbten Nadeln.

Nitrobenzoësäure. Blumenau (1) giebt an, dafs Drachenblut mit Salpetersäure von 1,33 bis 1,35 spec. Gew. behandelt Oxalsäure giebt, mit Salpetersäure, welcher ihr gleiches Gewicht Wasser zugemischt ist, hingegen eine nichtflüchtige und eine flüchtige Säure, welche letztere mit Nitrobenzoësäure identisch sei.

Nitrobenzoësäure liefert nach Cahours (2) bei Erwärmung mit Phosphorchlorid eine überdestillirende schwere, zwischen 265 und 268° siedende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist und sich mit heifser Kalilauge in Chlorkalium und nitrobenzoës. Kali zerlegt. Sie besitzt die Formel $C_{14}H_4ClNO_6 = C_{14}H_4(NO_4)ClO_2$, und ist demnach Chlorbenzoyl, in welchem 1 H durch NO_4 ersetzt ist. Mit trocknem Ammoniakgas bildet dieser neue Körper ein festes, aus Wasser in gelben Nadeln krystallisirbares Product, welches wahrscheinlich mit dem von Field durch Erhitzen von nitrobenzoës. Ammoniak erhaltenen Körper identisch ist.

Cuminsäure. Die Cuminsäure zersetzt sich nach Cahours (3) bei 50—60° mit Phosphorchlorid unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure; es destillirt dann Phosphoroxychlorid, und zwischen 250 und 260° eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, das *Chlorcumyl*, $C_{20}H_{11}ClO_2$. Es siedet zwischen 258 und 260°, hat ein spec. Gew. von 1,070 bei 15°, zersetzt sich an feuchter Luft, rascher beim Kochen mit Kali, in Salzsäure und Cuminsäure, liefert mit Alkohol

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 127. — (2) In der S. 363 angef. Abhandlung. — (3) In der S. 363 angef. Abhandl.

Cuminsäureäther, mit Ammoniak Chlorammonium und Cuminamid, mit Anilin Cuminanilid. Cuminsäure.

Cuminsäure löst sich, nach Cahours (1), bei gelinder Wärme in rauchender Salpetersäure; bei dem Kochen entwicklen sich röthliche Dämpfe; wenn man einige Minuten kocht und dann Wasser zusetzt, scheidet sich ein schweres, gelbes, bald erstarrendes Oel ab, welches man mit Wasser wascht und aus Alkohol umkrystallisirt. Dieser Körper ist *Nitrocuminsäure*, $C_{20}H_{11}(NO_4)O_4$, Cuminsäure in welcher 1 H durch 1 NO_4 ersetzt ist. Diese Säure krystallisirt in gelblich weifsen Schuppen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und bildet mit den Alkalien krystallisirbare Salze. — Setzt man geschmolzene Cuminsäure in kleinen Portionen zu einer schwach erwärmten Mischung von Schwefel- und Salpetersäure, so verschwindet die Cuminsäure ohne Gasentwickelung oder stürmische Reaction; erhitzt man die Flüssigkeit, so tritt Entwickelung rother Dämpfe und plötzlich Trübung ein; in der Flüssigkeit befinden sich dann viele glänzende krystallinische Flitter, welche gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt glänzende Blättchen geben. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung der Binitrocuminsäure, $C_{20}H_{10}(NO_4)_2O_4$, ist aber keine Säure.

Beim Erhitzen von Phosphorchlorid mit Zimmtsäure geht, nach Cahours (2), eine ganz analoge Zersetzung vor sich, wie mit Benzoësäure; es bildet sich, neben Phosphoroxychorid und Salzsäure, eine bei 262° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,207 bei 16°, *Chlorcinnamyl*, $C_{18}H_7ClO_2$ (also Zimmtöl, in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Chlor ersetzt ist). Das Chlorcinnamyl wird an feuchter Luft zu Salzsäure und Zimmtsäure; mit Alkohol bildet es Zimmtsäureäther; mit trocknem Ammoniakgas Chlorammonium und einen weifsen krystallisirbaren, dem Benzamid analogen Körper. Mit Anilin bildet es Cinn- Zimmtsäure.

(1) In der S. 387 angef. Abhandl. — (2) In der S. 363 angef. Abhandlung.

Zimmtsäure. anilid (vergl. dieses). — Durch wiederholte Destillation von Chlorcinnamyl über Cyanquecksilber oder Cyankalium erzeugt sich Chlorquecksilber oder Chlorkalium und ein an der Luft unter Bildung von Blausäure und Zimmtsäure braunwerdendes, noch etwas chlorhaltiges Liquidum, das *Cyancinnamyl*, $C_{20}H_7NO_2 = C_{18}H_7CyO_2$. Die von Cahours angestellte Analyse beweist, obwohl ihre Resultate mit der Formel nicht ganz übereinstimmen, doch die Existenz dieser Verbindung.

Benzilsäure. Benzilsäure giebt, nach Cahours (1), mit Phosphorchlorid Salzsäure, Phosphoroxychlorid und ein bei 270° siedendes farbloses stark riechendes Liquidum, das mit Kali, Ammoniak und Anilin die entsprechenden Zersetzungsproducte liefert wie Chlorbenzoyl, Chlorcumyl u. s. w. Es ist $C_{28}H_{11}ClO_4$, und von Cahours als *Chlorbenzil* bezeichnet worden.

Anissäure. Anissäure löst sich nach Cahours (2) bei gelinder Erwärmung leicht in rauchender Salpetersäure; Wasser fällt dann Nitranissäure in gelben Flocken. Wird hingegen die Lösung zum Kochen erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure, und man erhält ein aus zwei Substanzen bestehendes Product, deren eine in Kali löslich ist und die Zusammensetzung der Pikrinsäure hat, die andere in Kali und selbst in kochendem Wasser unlöslich ist. Letztere löst sich leicht in kochendem Weingeist und Aether, und scheidet sich aus dieser Lösung ab in Form glänzender blafsgelber Nadeln, welche bei 85 bis 86° schmelzen und vorsichtig erhitzt in verschlossenem Gefäfse sublimirbar sind; sie ist *Binitranisol*, $C_{14}H_6(NO_4)_2O_2$. Dieses wird durch kochende verdünnte wässerige Kalilauge gar nicht, durch concentrirte nur bei lang andauerndem Kochen zersetzt; alkoholische Kalilösung zersetzt es schnell bei dem Kochen, und giebt damit ein in langen orangegelben Nadeln krystallisirendes Salz, aus welchem Salpeter-

(1) In der S. 368 angef. Abhandl. — (2) In der S. 387 angef. Abhandl.; im Ausz. Compt. rend. XXVII, 485; Instit. 1848, 351.

säure oder verdünnte Salzsäure Laurent's Nitrophenessäure, $C_{12}H_4N_2O_{10}$, abscheidet. Anissäure.

In einer Mischung von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure löst sich Anissäure bei gelinder Erwärmung ohne sie zu färben; bei schwacher Erhitzung entwickelt sich Kohlensäure; fährt man mit Erhitzen fort bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt und überläfst sie dann sich selbst, so theilt sie sich in zwei Schichten. Die obere ist ölartig und wird bei dem Erkalten fest; aus der sauren Flüssigkeit gewinnt man durch Zusatz von vielem Wasser noch mehr von dieser Substanz. Sie ist in Wasser fast unlöslich (und kann dadurch von Säure rein erhalten werden), löslich in heifsem Alkohol, noch besser in einer Mischung von gleichviel Alkohol und Aether, aus welchem sie bei langsamer Verdunstung in stark glänzenden, kaum gelblichen, rhombischen, bei 58 bis 60° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen sie bei gelinder Erwärmung ohne Zersetzung. Sie ist *Trinitranisol*, $C_{14}H_5(NO_4)_3O_2$; dieses bildet sich auch bei Einwirkung der Mischung von rauchender Schwefel- und Salpetersäure auf reines Anisol. — Trinitranisol wird durch verdünnte Kalilauge oder selbst concentrirtere Ammoniakflüssigkeit auch bei dem Kochen nicht zersetzt, aber bei dem Kochen mit mäfsig concentrirter Kalilauge färbt es sich intensiv braun, und es bildet sich ein in kaltem Wasser kaum lösliches Kalisalz, welches in vielem kochendem Wasser gelöst bei dem Erkalten in langen, kastanienbräunlich-goldfarbigen Nadeln auskrystallisirt; die Zusammensetzung dieses Salzes ist KO, $C_{12}H_2N_3O_{13}$. Kochende verdünnte Salpetersäure scheidet daraus die *Pikranissäure*, $C_{12}H_3N_3O_{14}$, welche bei dem Erkalten der heifs gesättigten wässerigen Lösung in gelben glänzenden Nadeln krystallisirt; sie ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol und Aether löslich; sie ist isomer mit der Pikrinsäure, und unterscheidet sich von dieser durch die Krystallform, die Löslichkeit, den Schmelzpunkt und die

Anissäure. äufseren Eigenschaften einiger Salze. Mit Ammoniak giebt sie ein in langen Nadeln krystallisirendes Salz $NH_4O, C_{12}H_2N_3O_{13}$, welches bald gelb mit schwachem Stich in orange, bald roth wie zweifach-chroms. Kali ist; bei dem Umkrystallisiren wechselt oft die Farbe. Sie löst das Silberoxyd, und bei langsamer Verdunstung der Lösung scheidet sich das Silberoxydsalz in feinen orangegelben Nadeln ab. Das Natronsalz krystallisirt in langen goldgelben Nadeln und ist viel löslicher als das Kalisalz; das Baryt- und das Strontiansalz bilden gelbe, seidenglänzende, wenig lösliche Nadeln.

Das mit der Anissäure isomere salicyls. Methyloxyd erleidet durch die Mischung von rauchender Schwefel- und Salpetersäure eine andere Zersetzung (vergl. bei letzterem).

Anissäure giebt nach Cahours (1) mit Phosphorchlorid Salzsäure, Phosphoroxychlorid und *Chloranisyl* $C_{16}H_7ClO_4$. Letzteres ist farblos, flüssig, stark riechend, von 1,261 spec. Gew. bei 15°; es siedet bei 262°, zersetzt sich an feuchter Luft zu Salzsäure und Anissäure, und giebt mit Alkohol oder Holzgeist die entsprechenden Aether, mit Ammoniakgas Anisamid.

Nitranissäure. Nitranissäure bildet nach Cahours (2) mit Phosphorchlorid neben Phosphoroxychlorür einen nicht näher untersuchten, erst bei sehr hoher Temperatur kochenden Körper, welcher an feuchter Luft sich zu Salzsäure und Nitranissäure zersetzt, mit Alkohol Nitranissäureäther bildet, und also wohl Chlornitranisyl $C_{16}H_6(NO_4)ClO_4$ ist.

Anilsäure. Nach Stenhouse (3) wird Anilsäure in wässeriger Lösung durch Digestion mit chlors. Kali und Salzsäure oder durch längere Einwirkung von Chlor in der Wärme in Chloranil verwandelt; bei dem Kochen mit Chlorkalk tritt dunkelbraune Färbung ein, und Salzsäure schlägt dann ein gelbliches, nicht krystallisirbares Harz nieder.

(1) In der S. 363 angef. Abhandl. — (2) In der S. 368 angef. Abhandl. — (3) Phil. Mag. [3] XXXIII, 231; Pharm. Centr. 1848, 829.

Für die von Schunck unter den Oxydationsproducten der Aloë mit Salpetersäure aufgefundene, von ihm früher Chrysolepinsäure genannte und als isomer mit der Pikrinsäure betrachtete Säure wurde von Schunck (1) selbst, von Marchand (2), von Mulder (3) und von E. Robiquet (4) nachgewiesen, dafs sie im reinen Zustand mit der Pikrinsäure identisch ist. Marchand fand gleiche Löslichkeit (100 Wasser lösen bei 5° 0,626, 15° 1,161, 20° 1,225, 22,°5 1,292, 26° 1,380 77° 3,89 Säure) und gleiche Krystallform für beide Substanzen, mit welchen auch die s. g. Nitrophenissäure identisch ist. Pikrinsäure.

Blumenau (5) hält es für wahrscheinlich, dafs bei sehr langem Kochen der Pikrinsäure mit Salpetersäure erstere doch zerstört werde.

Wenn man, nach Stenhouse (6), eine wässerige Lösung von Pikrinsäure in einer Retorte mit Chlorkalk mischt, so tritt eine Temperaturerhöhung ein, und erhitzt man bis zum Kochen, so destillirt zugleich mit den Wasserdämpfen ein farbloses schweres Oel über. Dasselbe bildet sich auch bei dem Kochen von Pikrinsäure mit chlors. Kali und Salzsäure (wobei Chloranil in der Retorte zurückbleibt) oder mit Königswasser (mit letzterem jedoch in geringerer Menge), auch bei dem Erhitzen von pikrins. Kali mit Chlorkalk, oder bei lang andauernder Einwirkung von Chlor auf heifse wässerige Pikrinsäure. Styphninsäure und Chrysamminsäure verhalten sich wie die Pikrinsäure; aber Chloranil war auf keine Weise in diesen ölartigen Körper umzuwandeln. Chlorpikrin.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 234. — (2) J. pr. Chem. LXIV, 91. — (3) Scheikund. Onderzoek. IV, 506. — (4) J. pharm. [3] XIV, 179. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 115. — (6) Phil. Mag. [3] XXXIII, 53; Ann. Ch. Pharm. LXVI, 241; J. pr. Chem. XLV, 56; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 586; Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 33. Am letztern Ort sprach Gerhardt die Ansicht aus, die wahre Formel des Chlorpikrins möge wohl $C_2Cl_3NO_4$ sein, und später (Laur. u. Gerh. Compt. rend. des trav. chim. 1849, 170) theilte er Analysen von Cahours mit, welche allerdings letztere Zusammensetzung für das Chlorpikrin ergaben. Den Siedepunkt fand Cahours 114 bis 115°.

Chlorpikrin. Stenhouse nennt diesen Körper Chlorpikrin; er reinigt ihn durch Waschen, Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium und vorsichtige Rectification im Wasserbad. Dieser Körper ist dann ein farbloses, das Licht stark brechendes Oel, vom spec. Gew. 1,6657, in verdünntem Zustand von eigenthümlich aromatischem, concentrirt von Nase und Augen heftig angreifendem Geruch, in Wasser beinahe unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; er wird nicht angegriffen durch Schwefel- Salpeter- oder Salzsäure, langsam zersetzt durch eine weingeistige Lösung von Aetzkali (unter Bildung von Chlormetall und salpeters. Kali), kaum durch wässerige Lösungen der Alkalien, unter Explosion bei Erwärmen mit Kalium; er siedet bei 120° und wird selbst bei 150° noch nicht zersetzt, aber bei dem Durchleiten seines Dampfs durch eine stärker erhitzte (doch nicht glühende) Glasröhre entwickelt sich Chlor und Stickoxyd, und an den kälteren Theilen der Röhre setzt sich fester Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_6$ ab. Die Zusammensetzung fand Stenhouse $C_4Cl_7N_2O_{10}$; eine geringe Quantität Wasserstoff (0,22 bis 0,26 pC.) liefs er unberücksichtigt.

Nitrobichlor-Phensäure. Durch Einleiten von Chlor in den Theil von Steinkohlenöl, welcher bei 180 bis 200° siedet, nachherige Einwirkung von Salpetersäure, Waschen des entstehenden Products mit Wasser, Neutralisiren mit Ammoniak, Kochen mit Wasser und Filtriren, Zusatz von Salpetersäure zu dem Filtrat und Umkrystallisiren der bei dem Erkalten sich abscheidenden Substanz in Alkohol, erhielten Laurent und Delbos (1) *Nitrobichlor-Phensäure*, $C_{12}H_3Cl_2NO_6$. Sie krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, wo die Seitenflächen unter einander unter 88°, die Endflächen zu den Seitenflächen unter 108°20′ bis 108°30′ geneigt sind; sie ist gelb, wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol und in Aether; bei raschem Erhitzen in geschlossenem Gefäfs zersetzt sie sich unter Lichtentwicklung.

(1) Ann. ch. phys. [3] XIX, 380; J. pr. Chem. XL, 382; Pharm. Centr. 1847, 374.

Das Ammoniaksalz, $NH_4O, C_{12}H_2Cl_2NO_5$, krystallisirt in orangerothen Nadeln, welche vorsichtig erhitzt sich theilweise unzersetzt verflüchtigen; das Kalisalz krystallisirt in glänzenden Schuppen, welche in verschiedenen Richtungen betrachtet carmoisinroth oder goldgelb sind, und scheint wasserfrei ($KO, C_{12}H_2Cl_2NO_5$) zu sein.

Ueber die Säure, welche unter den Oxydationsproducten der Aloë durch Salpetersäure auftritt und von Schunck als Chrysamminsäure bezeichnet wurde, sind von Mulder (1) und von Schunck (2) Untersuchungen veröffentlicht worden. Chrysamminsäure.

Mulder fand für die bei 120° getrocknete Chrysamminsäure die Zusammensetzung $C_{14}H_2N_2O_{12}$, für die wasserfreien neutralen Salze, z. B. das bei 120° getrocknete Kalisalz, $MeO, C_{14}HN_2O_{11}$. Lufttrocken enthält das neutrale Natronsalz 3, das Magnesia- und das Kalisalz 6, das Manganoxydul- und das (durch Digestion von Chrysamminsäure mit neutralem essigs. Bleioxyd bei 80° sich bildende) Bleioxydsalz 5, das Kupferoxydsalz 4 HO; bei 155° getrocknet sind diese Salze wasserfrei. Das bei 110° getrocknete neutrale Barytsalz enthält noch 2 HO; das aus chrysammins. Kali und neutralem essigs. Bleioxyd sich bildende Bleioxydsalz ist $2\,PbO, C_{14}HN_2O_{11}$. Chrysamminsäure verwandelt sich in einem Strom von trockenem Ammoniakgas bei 100° in *Chrysammid*, $C_{14}H_4N_3O_{11}$, welches sich mit Basen vereinigen läfst und z. B. durch Zusatz seiner Lösung zu essigs. Bleioxyd eine Verbindung $PbO, C_{14}H_4N_3O_{11} + 3\,HO$ (lufttrocken) giebt.

Schunck fand, dafs das bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë sich bildende gelbe Pulver aus zwei Säuren, Aloëtinsäure und Chrysamminsäure, besteht, und dafs die erstere durch Behandlung mit starker Salpetersäure

(1) Scheikund. Onderzoek. IV, 456; Repert. Pharm. [3] II, 62. 145; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXII, 122; J. pharm. [3] XIII, 140; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 339; J. pr. Chem. XLII, 250; Pharm. Centr. 1848, 168; Phil. Mag. [3] XXXII, 236. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 234; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 266; J. pharm. [3] XIII, 299.

Chrysamminsäure. in letztere umgewandelt wird; für die Aloëtinsäure bestimmte er die Zusammensetzung $C_{16}H_4N_2O_{13}$. Die nach dem Kochen von Chrysamminsäure mit wässerigem Ammoniak bei dem Erkalten der Flüssigkeit in Nadeln sich abscheidende, im durchfallenden Licht röthlichbraune, im reflectirten Licht grünliche Substanz nennt er *Chrysamminamid*; die Analyse gab den beiden Formeln $C_{28}H_{10}N_7O_{21}$ und $C_{30}H_{10}N_7O_{23}$ gleichgut entsprechende Resultate. Durch Zusatz von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zu der heifsen wässerigen Lösung dieser Substanz erhielt er bei dem Erkalten herauskrystallisirende, nach dem Waschen und Trocknen dunkel olivengrüne Nadeln von der Zusammensetzung $C_{14}H_4N_3O_{11}$ oder $C_{15}H_4N_3O_{12}$, die er als *Amidochrysamminsäure* bezeichnet. Diese Säure giebt in Ammoniak gelöst auf Zusatz von Chlorbaryum einen rothen krystallinischen Niederschlag; sie verwandelt sich bei dem Kochen mit Salpetersäure in Chrysamminsäure, während die überstehende Flüssigkeit salpeters. Ammoniak enthält; sie entwickelt bei der Behandlung mit kaustischem Kali Ammoniak; sie bildet mit Wasser eine dunkele purpurfarbene Lösung, und wird daraus von starken Säuren theilweise gefällt, ohne dafs (wie bei der Chrysamminsäure) die Farbe dabei in Gelb übergeht. Ihre Salze gleichen den chrysammins. und detoniren ebenso bei dem Erhitzen, entwickeln aber bei dem Behandeln mit Aetzkali Ammoniak; sie entstehen auch aus Chrysamminamid bei Zusatz von Ammoniak (aus einer wässerigen Lösung von Chrysamminamid schlägt sich auf Zusatz von Chlorbaryum und Ammoniak sogleich amidochrysammins. Baryt nieder, ohne Zusatz von Ammoniak in der Kälte gar nicht und bei dem Kochen nur allmälig, wobei Salmiak in Lösung bleibt). — Chrysamminsäure löst sich bei dem Erwärmen mit nicht allzu concentrirter Kalilauge ohne Ammoniakentwickelung zu einer braunen Flüssigkeit, welche bei dem Sieden, unter Abgabe von Kohlensäure an das Kali, dunkler wird und dann keine Chrysamminsäure mehr enthält; Säuren fällen daraus einen dunkelbraunen

Chrysamminsäure.

Niederschlag, der sich nicht in säurehaltigem, aber in reinem Wasser mit brauner Farbe löst, welche Lösung durch Säuren und durch Alkalisalze gefällt wird. Durch Kochen von Chrysamminsäure mit Kalilauge und Zusatz von Chlorbaryum entsteht ein brauner Niederschlag, welcher mit wenig Schwefelsäure behandelt eine braune barythaltige Flüssigkeit giebt, die bei dem Abdampfen einen braunen Rückstand in feinen Blättchen von der Zusammensetzung $BaO, C_{12}H_4N_2O_5$ (der Stickstoff wurde nicht bestimmt) hinterläfst; die hier mit Baryt verbundene Substanz hält Schunck für die früher von ihm als Aloëresinsäure bezeichnete. — Chrysamminsäure bildet mit einer siedenden, überschüssiges Kali enthaltenden, Lösung von Schwefelkalium eine intensiv blaue Flüssigkeit, aus welcher sich bei dem Abkühlen krystallinische, im durchfallenden Licht blaue, im reflectirten Licht kupferrothe Nadeln abscheiden, welche getrocknet eine indigblaue, fast schwarze, Masse darstellen, und durch Umkrystallisiren aus siedender Kalilauge gereinigt werden können. Diese neue Substanz nennt Schunck *Hydrochrysammid*; bei dem Erhitzen detonirt sie nicht; in einer Proberöhre erhitzt bildet sie violette Dämpfe, welche blaue Krystalle absetzen, während der gröfste Theil unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung eines kohligen Rückstandes zersetzt wird; sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol unter schwach blauer Färbung, mit brauner Farbe löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus durch Wasser in blauen Flocken fällbar, in ätzendem und kohlens. Kali mit blauer Farbe löslich und daraus durch Säuren fällbar; die Analyse ergab mit den Formeln $C_{14}H_6N_2O_6$ und $C_{30}H_{12}N_4O_{12}$ gleich gut stimmende Resultate. Diese Substanz wird auch gebildet durch Einwirkung von Chrysamminsäure auf eine kochende Lösung von Zinnchlorür, welche sich augenblicklich blau färbt. Das Hydrochrysammid wird zersetzt durch Chlor und durch kochende Salpetersäure. Bei letzterer Zersetzung entwickelt sich salpetrige Säure und es bleibt eine dunkel-

braune Flüssigkeit, welche bei dem Abdampfen einen braunen Syrup giebt; bei der Behandlung desselben mit Wasser bleibt ein braunes Pulver zurück, das sich in kohlens. Kali mit brauner Farbe löst und dem aus Chrysamminsäure und Kali entstehenden Körper gleicht; die von dem braunen Pulver getrennte Flüssigkeit enthält Oxalsäure und Ammoniak.

Constitution der Säuren $C_nH_nO_4$.

Frankland und Kolbe (1) haben die Ansicht entwickelt, die Säuren $C_nH_nO_4$ (im s. g. Hydratzustand; n bedeutet eine ganze Zahl) seien gepaarte Verbindungen von Oxalsäure mit Wasserstoff, Methyl, Aethyl u. s. f., z. B.

Ameisensäure	Essigsäure	Metacetonsäure	Buttersäure
$H, C_2O_3 + HO$	$C_2H_3, C_2O_3 + HO$	$C_4H_5, C_2O_3 + HO$	$C_6H_7, C_2O_3 + HO$

Von der weiteren Ansicht ausgehend, dafs die Benzoësäure ($C_{14}H_6O_4$) gleichfalls eine gepaarte Oxalsäure (Phenyloxalsäure, $C_{12}H_5$, $C_2O_3 + HO$) sei, dafs die als Nitryle bezeichneten Verbindungen richtiger als Cyanverbindungen aufzufassen seien (das Benzonitryl $C_{14}H_5N$ z. B. als Cyanphenyl $C_{12}H_5Cy$), vermutheten sie, dafs ebenso wie das Cyanphenyl in Phenyloxalsäure übergehe, aus Cyanmethyl, Cyanäthyl, Cyanamyl sich Methyloxalsäure, Aethyloxalsäure, Amyloxalsäure, d. i. Essigsäure, Metacetonsäure, Capronsäure werde darstellen lassen. Die Resultate ihrer Versuche waren ihren Erwartungen entsprechend; wir werden über sie unten bei den letztgenannten Säuren berichten.

Acetone der Säuren $C_nH_nO_4$.

Chancel (2) hat die Ansicht zu vertheidigen gesucht, dafs jedes Aceton (nach den bisherigen Ansichten $C_{n-1}H_{n-1}O$) einer Säure $C_nH_nO_4$ aus dem Aldehyd dieser Säure ($C_nH_nO_2$) und einem Kohlenwasserstoff der vorhergehenden Reihe ($C_{n-2}H_{n-2}$) zusammengesetzt sei; das gewöhnliche

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 288; im Ausz. J. pr. Chem. XLVI, 301; theilweise (namentlich die Angaben über Cyanäthyl und Metacetonsäure enthaltend) Phil. Mag. [3] XXXI, 266; Chem. Soc. Mem. III, 386; J. pr. Chem. XLII, 313; Pharm. Centr. 1847, 810; J. pharm. [3] XIV, 294. — (2) J. pharm. [3] XIII, 468.

Aceton (der Essigsäure) z. B., dessen Formel $C_6H_6O_2$ zu schreiben, aus $C_4H_4O_2$ und C_2H_2.

Du Mênil (1) hat auf das Vorkommen flüchtiger Säuren in dem Wermuthwasser und in dem Lavendelwasser aufmerksam gemacht, und auf Verschiedenheiten ihrer Verbindungen mit Zinkoxyd von dem valerians. Zinkoxyd. — In dem Destillat der Blüthen von Schafgarbe *(Achillea millefolium)*, welches auch nach Butter- und Valeriansäure roch, fand Krämer (2) Metacetonsäure, in dem von Kümmel Essigsäure, in dem von *Tanacetum vulgare*, *Arnica montana* und *Rosa centifolia* Säuren, deren Geruch an Butter- und Valeriansäure erinnerte. — Die Früchte des Seifenbaums *(Sapindus saponaria)* gaben, mit Wasser und Schwefelsäure destillirt, nach Gorup-Besanez (3) ein ameisensäure- und buttersäurehaltiges Destillat. Tamarindenfrüchte eben so behandelt ergaben Ameisensäure und Essigsäure; zugleich roch das Destillat nach Buttersäure, die indefs nicht bestimmter nachzuweisen war. Gorup-Besanez hält es nicht für unwahrscheinlich, dafs sich die genannten Säuren aus der in jenen Früchten ursprünglich enthaltenen Weinsäure durch Sauerstoffaufnahme bilden. — Böhme (4) zeigte, dafs unter den Producten der Fäulnifs von Erbsen und Linsen vorzugsweise Metacetonsäure und Buttersäure auftreten. — Nach Dessaignes und Chautard (5) ist in gebrauchter Lohe aufser Buttersäure wahrscheinlich auch Metacetonsäure enthalten. (Vergl. auch die einzelnen Säuren.)

Vorkommen von Säuren $C_nH_nO_4$.

Ueber Bildung von Ameisensäure, Essigsäure, Metacetonsäure und Capronsäure vergl. auch die Zersetzung von Caseïn, Fibrin u. s. w. mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd oder zweifach-chroms. Kali.

(1) Arch. Pharm. [2] LI, 18. — (2) Arch. Pharm. [2] LIV, 9. — (3) Gel. Anz. d. bair. Acad. Nr. 232; Ann. Ch. Pharm. LXIX, 369; J. pr. Chem. XLVI, 151. — (4) J. pr. Chem. XLI, 278; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 328; Pharm. Centr. 1847, 705. — (5) J. pharm. [3] XIII, 244; J. pr. Chem. XLV, 49; Pharm. Centr. 1848, 496.

Ameisensäure. Ueber das Vorkommen der Ameisensäure in Früchten vergl. S. 545. Hinsichtlich der Bildung derselben in Citronenöl hat Fr. Müller (1) Beobachtungen und Versuche mitgetheilt, welche er selbst nicht für genügend hält, um Aufschlufs über die im Citronenöl sich bildende Säure zu geben.

Fr. Will (2), in Erlangen, hat nachgewiesen, dafs der wirksame schädliche Stoff in den Raupen und besonders in der Processionsraupe *(Bombyx processionea)* Ameisensäure ist. Sie ist in allen Theilen der Raupe, besonders aber in den *Faeces*, in dem grünlich gelben Safte, der ausfliefst, wenn man die Raupe anschneidet, und endlich in den hohlen, leicht zerbrechlichen Haaren in freiem, concentrirtem Zustande vorhanden.

Für die Darstellung der wässerigen Ameisensäure empfiehlt Cloez (3), 500 Grm. Stärkmehl mit 2000 Grm. Braunstein zu mengen, in einem 25 bis 30 Liter fassenden Destillirapparat 1 Liter Wasser zuzusetzen, umzurühren, 2 Kilogramme Schwefelsäure die mit 2 Liter Wasser verdünnt sind zuzusetzen, und bei der Destillation heifses Wasser in dem Maafse nachzugeben als überdestillirt; man könne 12 bis 15 Liter sehr saurer Flüssigkeit überdestilliren mit einem Gehalt von etwa 412 Grm. Ameisensäurehydrat.

Aus einer Lösung von einfach-ameisens. Kali in heifser concentrirter Ameisensäure erhielt Bineau (4) bei dem Erkalten Krystallnadeln; die Mutterlauge gab im luftleeren Raum über Schwefelsäure und Aetzkali eine Krystallmasse, von welcher ein Theil im luftleeren Raum gelassen wurde, so lang der Geruch nach Ameisensäure sich daraus entwickelte, ein anderer in Alkohol gelöst und im luftleeren Raum zur Trockne verdampft. Diese drei Präparate ent-

(1) Arch. Pharm. [2] LI, 149. — (2) Froriep's Notizen VII, 141. — (3) J. chim. méd. [3] IV, 306. — (4) Ann. ch. phys. [3] XIX, 291, und (dieselbe Abhandlung) XXI, 183; im Ausz. J. pr. Chem. XL, 354; Pharm. Centr. 1847, 394.

hielten Kali und Ameisensäure im Verhältnifs der Formel Ameisensäure.
KO, C_2HO_3 + HO, C_2HO_3, aber aufserdem das erste 2,6, das zweite 7,6, das dritte 11,0 pC. Wasser. Die Lösung von ameisens. Natron in concentrirter Ameisensäure gab im luftleeren Raum undeutliche Krystalle, welche gleichfalls Säure und Basis im Verhältnifs der Formel NaO, C_2HO_3 + HO, C_2HO_3 und aufserdem 7 pC. Wasser enthielten. — Beide saure Salze schmecken sehr sauer, sind sehr zerfliefslich, gehen bei dem Auflösen in vielem Wasser und Abdampfen gröfstentheils in einfach-saure Salze über, und verlieren bei längerem Verweilen im luftleeren Raum einen Theil ihrer Säure.

Ueber das Vorkommen von Essigsäure vergl. S. 545; Essigsäure.
über ihre Bildung in Tinkturen hat Bastick (1) Mittheilungen gemacht.

Cyanmethyl (durch Destillation von trocknem methylschwefels. Kali mit Cyankalium, Zusatz von Chlorcalcium zu dem Destillat und Abdestilliren bei gelinder Wärme erhalten, aber nicht frei von Blausäure) bildet nach Frankland und Kolbe (2), wenn es einige Zeit hindurch mit einer kochenden, mäfsig concentrirten, wässerigen Kalilösung in der Art behandelt wird, dafs das Verdampfende immer wieder zu der Kaliflüssigkeit zurückfliefst, unter bedeutender Ammoniakentwickelung essigs. Kali.

Auch Dumas, Malaguti und Leblanc (3) erkannten die Bildung von Essigsäure durch Einwirkung von wässerigem Kali auf Cyanmethyl, welches sie sowohl durch Ausscheidung der Elemente des Wassers aus essigs. Ammoniak (vergl. bei den Nitrylen), als durch Einwirkung von trocknem Cyankalium auf schwefels. Methyloxyd erhielten, im letzteren Fall zuerst verunreinigt durch etwas Cyanammonium und ameisens. Ammoniak, welche Verunreinigung ihm unerträglichen Geruch und Geschmack und giftige

(1) Pharm. J. Trans. VII, 268; Pharm. Centr. 1848, 48. — (2) In der S. 544 angeführten Abhandlung. — (3) Compt. rend. XXV, 474; Pharm. Centr. 1847, 824.

Essigsäure. Eigenschaften mittheilt, aber durch Kochen mit Quecksilberoxyd und dann mit wasserfreier Phosphorsäure entfernt werden kann.

Nach Taddei (1) bringt Kalilösung von 1,06 spec. Gew., tropfenweise und unter Schütteln zu einer siedend heifsen Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd von 1,25 bis 1,30 spec. Gew. gesetzt, längere Zeit keinen bleibenden Niederschlag hervor, bis plötzlich die ganze Flüssigkeit zu einem weifsen Brei erstarre, welcher durch ein in heifsem Wasser mäfsig lösliches Doppelsalz gebildet werde, welches 3 PbO, 2 KO, 3 $C_4H_3O_3$ nebst Wasser enthalte.

Wittstein (2) hat die freiwillige Zersetzung untersucht, welche der *Liquor ferri acetici oxydati* und die *Tinctura ferri acetici aetherea Klaprothii* zeigen, indem sie nach einiger Zeit einen braunen gallertartigen Niederschlag fallen lassen. Er ist zu dem Resultat gekommen, dafs dieser Niederschlag als ein überbasisches essigs. Eisenoxyd betrachtet werden könne, dessen Zusammensetzung aber nicht constant sei, sofern es um so mehr Säure enthalte, um je saurer die Flüssigkeit selbst gewesen sei; die Ursache dieser Zersetzung sei noch unbekannt, eine Oxydulbildung finde dabei nicht statt, aber letztere könne eintreten und beschleunigend einwirken, wenn die Präparate dem Tageslicht ausgesetzt seien.

Aldehyd. Weidenbusch (3) hat die Einwirkung von Alkalien und von Säuren auf Aldehyd untersucht. Das bei der Einwirkung von Alkali auf Aldehyd unter Entwickelung eines stechenden Geruchs sich ausscheidende gelbe Harz konnte auch er nicht rein erhalten, weil derjenige Körper, welchem der erwähnte stechende Geruch eigenthümlich ist (ein flüchtiger, ölartiger Körper, welcher sich an der Luft

(1) Aus Raccolta fisico-chimica italiana, II, 562, in Chem. Gaz. 1848, 169; im Aus. Pharm. Centr. 1848, 426. — (2) Repert. Pharm. [3] I, 289. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 152; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 852; J. pr. Chem. XLVI, 252; Chem. Gaz. 1849, 34; Laurent u. Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 28.

rasch, noch schneller durch Salpetersäure, verdickt und in ein goldgelbes, dickflüssiges, zimmtartig riechendes, in Alkohol und Aether und auch etwas in Wasser lösliches, von dem eigentlichen Aldehydharz verschiednes Harz übergeht), nicht davon getrennt werden kann. Das Aldehydharz ist ein feurig orangegelbes, durch Trocknen bei 100° blasser werdendes Pulver, welches sich in Weingeist, Aether und etwas in Wasser, kaum in Alkalien, theilweise in concentrirter Schwefelsäure löst; aus letzterer Lösung wird es durch Wasser wieder ausgefällt. In Weingeist gelöst wird es schon durch wenig Chlor rasch entfärbt, so daſs Wasser dann ein schneeweiſses, aber schon Chlor enthaltendes, Pulver fällt. In dem möglichst gereinigten Aldehydharz wurden 76,4 pC. Kohlenstoff und 8,0 pC. Wasserstoff gefunden; bei seiner Entstehung bilden sich noch Essigsäure, Ameisensäure und auch Aldehydsäure (acetylige Säure), welche mit dem Alkali sich vereinigen. — Wenn Aldehyd unter 0° mit einer Spur Schwefelsäure oder Salpetersäure zusammengebracht wird, so scheiden sich bald feine nadelförmige Krystalle ab, wahrscheinlich unschmelzbares Metaldehyd; wird die überstehende Flüssigkeit mit Wasser geschüttelt, so schwimmt oben eine Flüssigkeit, welche mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt die Zusammensetzung und Dampfdichte (4,583 wurde gefunden) des Elaldehyds ($C_{12}H_{12}O_6$) zeigt, aber den höheren Siedepunkt 125° hat, mit einer Spur Schwefelsäure oder Salpetersäure *erwärmt* wieder in Aldehyd übergeht, und sowohl für sich als mit Wasser rasch in eine Säure übergeht, deren Barytsalz krystallisirt, in Wasser leicht löslich ist, Silbersalze leicht reducirt und mit Quecksilberoxydul- und Oxydsalzen einen weiſsen Niederschlag giebt (der mit ersteren gebildete wird durch Erhitzen zu Metall reducirt, der mit letzteren gebildete bleibt auch beim Kochen weiſs). — Bei anhaltendem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Mischung von Aldehyd und Wasser entsteht Trübung, und es setzt sich ein dickflüssiges wasserhelles Oel ab, welches im luftleeren

Aldehyd. Raum getrocknet wird. Dieses hat 1,134 spec. Gew., einen heftigen unangenehmen Knoblauchgeruch, ist in Wasser etwas, in Alkohol und Aether leicht löslich, und mit fetten und ätherischen Oelen mischbar; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{13}S_7$; es beginnt bei 180° zu sieden, aber der Siedepunkt steigt fortwährend unter Bräunung des Oels und zuletzt bleibt eine braune schmierige Masse zurück, welche zu einem Kuchen von Krystallen erstarrt. Das Oel bildet mit Chlorcalcium unter Entwickelung von Aldehyd Schwefelcalcium; mit Ammoniakgas Thialdin. Der Zusatz von einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure (oder auch das Einleiten gasförmiger Salzsäure) läfst es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarren, welche sich in mehr Schwefelsäure löst und durch Wasser wieder ausgefällt wird, sich in Alkohol, Aether und etwas in Wasser löst, mit letzterem überdestillirt, und in blendend weifse glänzende Nadeln von unangenehmem knoblauchartigem Geruch umkrystallisirt werden kann, die bei 45° zu sublimiren beginnen, und deren Zusammensetzung $C_{12}H_{13}S_7 - HS = C_{12}H_{12}S_6$ oder $C_4H_4S_2$ ist, also die des Aldehyds wenn der Sauerstoff desselben durch Schwefel ersetzt ist (Weidenbusch gebraucht in Beziehung darauf den Namen Acetylmercaptan). Diese Verbindung entsteht aus dem Oel $C_{12}H_{13}S_7$ auch auf andere Weise; bei Erhitzung desselben (als die oben erwähnte krystallinische Masse, welche bei der Destillation zurückbleibt); bei dem Stehen des mit Oel gesättigten Wassers an der Luft (wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt, und Einleiten dieses Gases das Oel wieder herstellt); bei dem Verweilen des Oels über Schwefelsäure unter einer Glasglocke; bei Einwirkung von wenig Chlorgas (mehr des letzteren bildet eine ölartige Flüssigkeit von furchtbarem Geruch). Die Verbindung $C_4H_4S_2$ verhält sich neutral; Ammoniak, Kali und Quecksilberoxyd wirken auf sie nicht ein; mit Salpetersäure übergossen braust sie stark auf. Wird ihre weingeistige Lösung mit

einer weingeistigen Lösung von salpeters. Silberoxyd gemischt, so entsteht ein ziemlich dicker, weifser, seine Farbe schnell ändernder Niederschlag, bei dessen Erhitzung sich Schwefelsilber ausscheidet und eine Silberverbindung in dem heifsen Weingeist gelöst bleibt. Diese Lösung wird kochend filtrirt; bei dem Erkalten scheiden sich perlmutterglänzende Flittern ab, welche mit Weingeist abgespült eine der Formel 2 (AgO, NO_5) + 3 ($C_4 H_4 S_2$) entsprechende Zusammensetzung zeigten, nach $C_4 H_4 S_2$ riechen (welcher Körper auch durch Alkalien aus ihnen abgeschieden werden kann), sich am Licht dunkler färben, für sich erhitzt unter Schwärzung salpetrige Säure entwickeln, und in wässeriger Lösung bei dem Abdampfen derselben sich unter Bildung von Schwefelsilber zersetzen. Aldehyd.

Hinsichtlich der Aldehyde anderer Säuren, der Metacetonsäure und Buttersäure, vergl. die Zersetzung von Caseïn u. s. w. mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd oder zweifach-chroms. Kali.

Ueber das Vorkommen von Metacetonsäure vergleiche Seite 545.

Metacetonsäure.

Dumas, Malaguti u. Leblanc (1) haben die Identität der Säure, welche Nöllner in gegohrner Mutterlauge von Weinstein beobachtet und Pseudoessigsäure genannt, Nicklès als $C_6 H_6 O_4$ erkannt, aber als verschieden von der Metacetonsäure betrachtet und Butteressigsäure genannt hatte, mit der Metacetonsäure erwiesen. Beide Säuren zeigen aufser derselben Zusammensetzung dasselbe Ansehen, denselben Geruch, denselben Siedepunkt (gegen 140°), sie bilden dasselbe Silbersalz und dasselbe Barytsalz, welches letztere aus beiderlei Säure dargestellt von Provostaye krystallographisch untersucht wurde. Die genannten Chemiker schlagen für diese Säure den Namen *Propionsäure* (erste fette Säure) vor, weil unter den Säuren $C_n H_n O_4$ sie zuerst den Charakter der fetten Säuren hat,

(1) Compt. rend. XXV, 781; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 329; Pharm. Centr. 1848, 95.

Metacetonsäure. sich aus ihrer Lösung in Form einer Oelschicht abscheiden zu lassen und mit Alkalien sich fettig anfühlende Salze zu bilden. Sie stellten diese Säure dar durch Einwirkung von Kali auf Cyanäthyl (1). Das metacetons. Kali erhielten sie als ein weifses, perlmutterartiges, in Wasser sehr lösliches Salz; für das aus ihm durch Fällung mit salpeters. Silberoxyd erhaltene Silbersalz fanden sie die Zusammensetzung AgO, $C_6H_5O_3$ bestätigt. Sie beobachteten, dafs bei Abscheidung der Metacetonsäure aus dem Kalisalz durch Destillation mit syrupartiger Phosphorsäure die zuletzt übergehende Säure krystallisirt und bei gewöhnlicher Temperatur und vor Feuchtigkeit geschützt fest bleibt.

Auf dieselbe Art erhielten auch Frankland und Kolbe (2) die Metacetonsäure. Cyanäthyl (durch Destillation von ätherschwefels. Kali und Cyankalium, Schütteln des Destillats mit Wasser, Abscheidung davon mittelst Chlornatrium, Trocknen mit Chlorcalcium und Rectificiren als eine bei 80° siedende Flüssigkeit von 0,7889 spec. Gew. bei 12,°6 rein dargestellt, welche, im Widerspruch mit Pelouze's Angabe, in Wasser ziemlich löslich ist, aus dieser Lösung durch Chlornatrium oder Chlorcalcium gröfstentheils wieder abgeschieden werden kann, und bei 88° siedet) gab mit kochendem wässerigem Kali so behandelt, dafs das Verdampfende zurückflofs, metacetons. Kali, und dieses mit Schwefelsäure destillirt wässerige Metacetonsäure. Das Barytsalz der letztern krystallisirt schwierig, bei 100° getrocknet ist es BaO, $C_6H_5O_3$; das Silberoxydsalz scheidet sich bei dem Erkalten einer heifs gesättigten Lösung in kleinen Krystallblättchen ab, ist im Wasser weniger löslich als das essigs. Salz, und zeigt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet die von Gottlieb angegebene Zusammensetzung AgO, $C_6H_5O_3$; das Bleioxydsalz schmeckt süfs, und seine Lösung trocknet zu einer zähen gummiähnlichen Masse ein, welche ebenso getrocknet PbO, $C_6H_5O_3$ ist.

(1) Compt. rend. XXV, 656; Pharm. Centr. 1848, 121. — (2) In der S. 544 angeführten Abhandlung.

Ueber Metacetonsäure, in welcher Wasserstoff durch Chlor vertreten ist, vergl. Seite 500.

Mischt man, nach Laurent und Chancel (1), gleiche Volume Butyron (C_7H_7O) und Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration, so tritt bei gelinder Erwärmung eine heftige Reaction, unter Entwickelung salpetriger Dämpfe und von Kohlensäure, ein; wird die Erwärmung nach Eintreten der Einwirkung sogleich unterbrochen und nach Beendigung der Gasentwickelung die Flüssigkeit in vieles Wasser geschüttet, so scheidet sich unter diesem ein öliges, mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbares Liquidum ab, *Nitrometacetonsäure* oder Metacetonsäure, worin 1 H durch 1 (NO_4) ersetzt ist. Reiner wird diese Säure erhalten durch Zusatz einer starken Säure zu einer wässerigen Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes; sie bleibt selbst bei starker Kälte flüssig, riecht aromatisch, schmeckt süfs und ist entzündlich. — Eine alkoholische Auflösung der Säure giebt mit alkoholischer Kalilösung alsbald gelbe krystallinische Nadeln des Kalisalzes, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Das Ammoniaksalz wird auf gleiche Weise, die andern Salze, namentlich das Silbersalz, durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt. Alle Salze sind krystallisirbar, und entzünden sich, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, bei gelinder Erwärmung unter einer Art von Explosion. Die Säure ist $C_6H_5(NO_4)O_4$. Das krystallisirte Kalisalz ist $KO, C_6H_4(NO_4)O_3 + 2HO$. Das damit isomorphe Ammoniaksalz, $NH_4O, C_6H_4(NO_4)O_3 + 2HO$, sublimirt ohne Zersetzung, explodirt aber mehrere Tage aufbewahrt von selbst; Schwefelwasserstoff zersetzt es unter Absatz von Schwefel. Die Lösung des Kalisalzes giebt mit salpeters. Silberoxyd einen gelben Niederschlag, wahrscheinlich von basischem Salz, aus welchem kochendes Wasser unter Zurücklassung von Silberoxyd neutrales

Nitrometacetonsäure.

(1) J. pharm. [3] XIII, 462; Compt. rend. XXV, 883; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 331.

Silbersalz auszieht, das in rhombischen Tafeln, AgO, $C_8H_4(NO_4)O_3 + 2\,HO$, krystallisirt.

Buttersäure. Ueber das Vorkommen und die Bildung von Buttersäure vergl. S. 512 und 545.

Wackenroder (1) hat gezeigt, dafs bei der Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure durch Milch sich auch etwas Buttersäure bildet.

Bensch (2) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs bei der Darstellung von Milchsäure nach Gobley's Vorschrift man keinen Anhaltspunkt zur Beurtheilung hat, wann der Uebergang des Zuckers in Milchsäure geschehen ist, was einen Verlust an Milchsäure durch Bildung von Buttersäure (welche sogleich nach der Milchsäurebildung beginnt) veranlassen kann. Bensch giebt zur Darstellung der Milchsäure und Buttersäure folgende Vorschrift. 6 Pfund Rohrzucker und ½ Unze Weinsäure werden in 26 Pfund siedendem Wasser gelöst und einige Tage stehen gelassen, sodann zwei stinkende alte Käse (von etwa 4 Unzen), welche in 8 Pfund abgerahmter geronnener saurer Milch vertheilt sind, und 3 Pfund Schlemmkreide zugesetzt, das Ganze an einem 30 bis 35° warmen Ort stehen gelassen, und täglich mehrere Male gut umgerührt. Nach 8 bis 10 Tagen erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von milchs. Kalk, welchem man 20 Pfund siedendes Wasser und ½ Unze Aetzkalk zusetzt; nach halbstündigem Kochen wird durch einen Spitzbeutel filtrirt, und das Filtrat zu Syrupdicke eingedampft; nach 4 Tagen ist der milchs. Kalk krystallinisch körnig abgeschieden. Er wird ausgeprefst, 3- bis 4mal mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts an kaltem Wasser angerührt und ausgeprefst, dann in seinem doppelten Gewicht an kochendem Wasser gelöst, auf je 1 Pfund ausgeprefsten milchs. Kalk werden 3½ Unzen Schwefelsäure zugesetzt, welche vorher mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden, die heifse Flüssigkeit wird abfiltrirt und mit

(1) Arch. Pharm. [2] LI, 138; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 748. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXI, 174; Pharm. Centr. 1847, 405.

1⅜ Pfund kohlens. Zinkoxyd auf je 1 Pfund angewandter Schwefelsäure ¼ Stunde lang (nicht länger) gekocht; aus der kochend filtrirten Flüssigkeit setzt sich nach einiger Zeit farbloses milchs. Zinkoxyd in krystallinischen Krusten ab, welches mit kaltem Wasser gewaschen und (in dem 7½fachen Gewicht kochendem Wasser gelöst) durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. — Läfst man das obige Gemisch von Zucker, Kreide u. s. w. länger als 10 Tage bei 35° unter Ersetzung des verdunstenden Wassers stehen, so wird die Masse unter Gasentwickelung wieder dünnflüssiger, und nach 5 bis 6 Wochen ist die Milchsäure in Buttersäure übergegangen. Man mischt die Flüssigkeit mit einem gleichen Volum kaltem Wasser, setzt eine Auflösung von 8 Pfund krystallisirter Soda zu, filtrirt den kohlens. Kalk ab und wäscht ihn aus, dampft die Flüssigkeit auf 10 Pfund ein, und setzt vorsichtig 5½ Pfund Schwefelsäure zu, welche vorher mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden. Die als eine dunkel gefärbte ölige Schicht sich abscheidende Buttersäure wird abgenommen; die andere Flüssigkeit destillirt, das Destillat mit kohlens. Natron gesättigt und die darin enthaltene Buttersäure gleichfalls durch Schwefelsäure abgeschieden. Alle rohe Buttersäure rectificirt man, mit Zusatz von 1 Unze Schwefelsäure auf je 1 Pfund; das Destillat sättigt man mit Chlorcalcium, wodurch die Essigsäure geschieden wird, und destillirt abermals, wo zuerst verdünnte Buttersäure mit Spuren von Salzsäure, dann concentrirte Buttersäure übergeht. So erhält man aus 6 Pfund Rohrzucker 28 Unzen reine concentrirte Buttersäure. Buttersäure.

Nach Laroque (1) läfst sich die Buttersäure von der Valeriansäure dadurch unterscheiden, dafs letztere zu einer Auflösung von essigs. Kupferoxyd gesetzt zuerst eine oben schwimmende grüne ölartige Schicht bildet und erst bei dem Schütteln einen festen Niederschlag, während die But-

(1) Aus Recueil des trav. de la soc. d'émulat. pour les sc. pharm., Janvier 1847, in J. pharm. [3] XII, 67.

Buttersäure. tersäure letzteren sogleich hervorbringt (1). Vom *butters. Zinkoxyd* beobachtete Laroque, dafs das krystallisirte Salz gegen 100° schmilzt, und weiter erhitzt sich unter Ausstofsung saurer Dämpfe, wasserfreien Salzes und Butyron zersetzt; das wasserfreie Salz schmelze bei 140°; bei dem Kochen der Lösung entweiche Buttersäure und es bilde sich ein unlösliches basisches Salz. — Lies (2) fand für die Zusammensetzung des krystallisirten *butters. Kupferoxyds* CuO, $C_8H_7O_3 + HO$.

Valeriansäure. Ueber das Vorkommen der Valeriansäure vergl. S. 545.

Thirault (3) hat sich für die Ansicht ausgesprochen, die Valeriansäure präexistire nicht in der Baldrianwurzel, sondern bilde sich erst bei Oxydation des darin enthaltenen Baldrianöls durch den Sauerstoff der Luft; Wasser und kaustische Alkalien begünstigen diese Oxydation, obgleich letztere keine directe chemische Einwirkung auf das Baldrianöl ausüben. Er empfiehlt, die Wurzeln mit schwacher wässeriger Lösung eines Alkalis (nach vorherigem Kochen) einen Monat lang unter öfterem Umrühren der Luft auszusetzen, und dann erst zur Ausscheidung der Säure zu schreiten. — Leudet (4) hingegen fand, dafs bei dem Stehen von Baldrianöl mit Wasser an der Luft keine Valeriansäure sich bildet; er hält hingegen die Bildung einer davon verschiedenen, aus der wässerigen Lösung durch Salpetersäure harzartig abscheidbaren, Säure für wahrscheinlich. Die von Lefort etwas abgeänderte Vorschrift

(1) Es mag hier mitgetheilt werden, dafs die Trennung der Buttersäure von der Valeriansäure in der Art sich ausführen läfst, dafs man das Gemisch beider Säuren zur Hälfte mit Natron sättigt und destillirt, wo nach dem Verhältnisse beider Säuren allein oder vorzugsweise Buttersäure übergeht; enthält das Destillat Valeriansäure, so ist in dem Rückstand keine Buttersäure mehr enthalten; im entgegengesetzten Falle wird das rückständige Natronsalz mit Schwefelsäure zerlegt, die abgeschiedene Säure wieder zur Hälfte mit Natron gesättigt, wieder destillirt u. s. f., wo bei den späteren Destillationen immer mehr reine Valeriansäure erhalten wird. — (2) Compt. rend. XXVII, 321. — (3) J. pharm. [3] XII, 161; Repert. Pharm. [2] XLVII, 389; Pharm. Centr. 1848, 107. — (4) J. pharm. [3] XI, 444; Pharm. Centr. 1847, 525.

von Brun-Buisson zur Darstellung von *valerians. Zink-oxyd* (4 Kilogrm. Baldrianwurzel mit 25 Liter Wasser, 400 Grm. Schwefelsäure und 240 Grm. zweifach-chroms. Kali 24 Stunden lang maceriren zu lassen, dann 10 Liter Flüssigkeit abzudestilliren und diese mit Zinkoxyd zu sättigen) gab ihm zwar reichliche Ausbeute an Zinksalz, welches aber gröfstentheils aus schwefels. Zinkoxyd bestand. Das valerians. Zinkoxyd zersetzt sich nach ihm beim Kochen der wässerigen Lösung. — Das letztere fand auch Laroque (1), und dafs das valerians. Zinkoxyd bei dem Erhitzen weniger leicht als das butters. flüchtiges wasserfreies Salz giebt; das destillirte Salz habe das Ansehen des Paraffins. — Wittstein (2) beobachtete, dafs die wässerige Lösung dieses Salzes bei kürzerem Erhitzen trübe aber bei dem Erkalten wieder klar wird, bei längerem Kochen aber ein bei dem Erkalten sich nicht wieder auflösendes basisches Salz absetzt; er giebt noch an, dafs frisch gefälltes und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes kohlens. Zinkoxyd mit Valeriansäure vermischt ein wasserhaltiges Salz ($ZnO, C_{10}H_9O_3 + 12 HO$) bildet, dessen Wasser noch nicht bei 50° aber bei 100° entweicht, während das aus der wässerigen Lösung bei dem Verdunsten oder bei dem Mischen der Lösungen von schwefels. Zinkoxyd und valerians. Natron sich abscheidende Salz wasserfrei ist; das wasserhaltige Salz löst sich in dem 44-, das wasserfreie nach seinen neueren Versuchen in dem 90fachen Gewicht Wasser. Valeriansäure.

Für das *valerians. Eisenoxyd* gab Wittstein früher (3) die Formel $3 Fe_2O_3, 7 C_{10}H_9O_3 + 2 HO$. Rieckher (4) betrachtete das durch Zusatz einer Lösung von Eisenchlorid zu einer mäfsig warmen von valerians. Natron erhaltene (einen amorphen, glänzenden, an den Kanten dun-

(1) Aus Recueil des trav. de la soc. d'émulat. pour les sc. pharm., Janvier 1847, 44, in J. pharm. [3] XII, 68. — (2) Repert. Pharm. [3] I, 189; Pharm. Centr. 1849, 221. — (3) Repert. Pharm. [2] XXXVII, 300. — (4) Jahrb. pr. Pharm. XV, 151; Pharm. Centr. 1847, 766.

Valeriansäure. kelroth durchscheinenden, bei gewöhnlicher Temperatur spröden Körper) als nur hygroscopisches Wasser (bis 17 pC.) enthaltend, und seine Analyse des bei 100° getrockneten stimmte mit der Formel 3 Fe_2O_3, 7 $C_{10}H_9O_3$. Wittstein (1) suchte durch neue Analysen die Richtigkeit seiner Formel zu erweisen, und gab an, das Salz verliere bei 100° nach und nach fast die Hälfte seines Gehalts an Säure. Rieckher (2) hielt es später für wahrscheinlich, dafs sein Präparat von dem durch Zusatz von valerians. Alkali zu Eisenoxydlösung in der Kälte sich bildenden verschieden sei, und dafs mit Vernachlässigung des von ihm als hygroscopisch betrachteten Wassergehalts ersterem die Formel 4 Fe_2O_3, 9 $C_{10}H_9O_3$ zukomme.

Für das bei 50° getrocknete *valerians. Wismuthoxyd* (erhalten durch Zusatz von valerians. Natron zu einer Lösung von Wismuth in Salpetersäure und fast vollständige Sättigung mit kohlens. Natron als weifses lockeres Pulver) gab Wittstein (3) die Formel 3 Bi_2O_3, 2 $C_{10}H_9O_3$ + 4 HO.

Zersetzung der Valeriansäure durch den electrischen Strom.

Kolbe (4) hat die Zersetzung der Valeriansäure durch den electrischen Strom untersucht. Bei Einwirkung des von 6 Paaren einer Bunsen'schen Kohlen-Zink-Batterie hervorgebrachten Stroms auf eine concentrirte neutrale Lösung von valerians. Kali bei 0° (die Elektroden waren von Platin) entwickelt sich Wasserstoff, Kohlensäure und ein neuer Kohlenwasserstoff als Gas, eine leichte ölige Flüssigkeit scheidet sich an der Oberfläche aus, und das Kali ist zuletzt hauptsächlich in einfach- und zweifach-kohlensaures verwandelt. Die leichte ölige, ätherisch riechende, Flüssigkeit ist eine Mischung von zwei Substanzen, deren eine durch alkoholische Kalilösung unter Bildung von valerians. Kali zersetzt wird (Kolbe hält sie für eine ätherartige

(1) Jahrb. pr. Pharm. XVI, 324; Pharm. Centr. 1848, 732. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XVII, 85. — (3) Repert. Pharm. [3] I, 37. — (4) Chem. Soc. Mem. III, 378; Phil. Mag. [3] XXXI, 348; J. pr. Chem. XLII, 311; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 339.

Verbindung C_8H_9O, $C_{10}H_9O_3$; die Isolirung des neuen Alkohols $C_8H_{10}O_2$, der sich dann bei der Zersetzung bilden müfste, gelang bei dem Arbeiten mit sehr kleinen Quantitäten nicht), und deren andere eine leichte, farblose, ölartige Flüssigkeit von angenehmem aromatischenGeruch ist. Letztere siedet bei 108°, hat das spec. Gew. 0,694 bei 18°, die Zusammensetzung C_8H_9, die beobachtete Dampfdichte 4,05 (unter Voraussetzung einer Condensation auf 2 Vol. berechnet sich dafür 3,94); Kolbe bezeichnet sie als *Valyl;* ihre Bildung aus Valeriansäure unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff erklärt sich nach dem Schema $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_9 + 2CO_2 + H$; sie löst sich nicht in Wasser aber in Alkohol und Aether, wird nicht verändert durch Sauerstoff oder Jod, während Brom, Chlor und rauchende Salpetersäure mit ihr Substitutionsproducte bilden. — Der bei der Zersetzung auftretende gasförmige Kohlenwasserstoff hat einen eigenthümlichen ätherischen Geruch, die Zusammensetzung C_8H_8 und ein doppelt so grofses spec. Gewicht als ölbildendes Gas; mit Chlor bildet er selbst im Dunkeln eine schwere ölartige Flüssigkeit, welche mehrere Substitutionsproducte in sich enthält. — Kolbe bemerkt noch, dafs Essigsäure und Buttersäure in ähnlicher Weise zersetzt werden; die erstere giebt dabei nur gasförmige Producte, die letztere auch eine flüchtige Flüssigkeit C_6H_7 (1).

Zersetzung der Valeriansäure durch den electrischen Strom.

Nach Frankland und Kolbe (2) giebt Cyanamyl (entsprechend wie das Cyanäthyl, S. 552, rein dargestellt als dünnflüssiges Liquidum von eigenthümlichem Geruch, 0,8061 spec. Gewicht bei 20° und dem Siedepunkt 146°, welches in Wasser weniger löslich als das Cyanäthyl, mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar ist und die Dampfdichte 3,333 zeigte, während die unter Voraussetzung einer

Capronsäure.

(1) Ausführlicheres hierüber, wie auch über die Zersetzung der Valeriansäure, hat Kolbe in einer später (1849) erschienenen Abhandlung (Ann. Ch. Pharm. LXIX, 257; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 325. 337) mitgetheilt, aus welcher einiges auf das Valyl Bezügliche oben eingeschaltet wurde. — (2) In der S. 544 angef. Abhandl.

Condensation auf 4 Vol. berechnete 3,351 ist), mit alkoholischer Kalilösung (welche schneller einwirkt, als wässerige) so behandelt, dafs das Verdampfende zurückfliefst, caprons. Kali; zur Constatirung wurden das Baryt- und das Silberoxydsalz dieser Säure daraus dargestellt und analysirt.

Fette Säuren des Cocosnufsöls. In dem Cocosnufsöl hatte Fehling (1) früher die Gegenwart von Capronsäure ($C_{12}H_{12}O_4$) und Caprylsäure ($C_{16}H_{16}O_4$) nachgewiesen; A. Görgey (2) hat aufser diesen auch die Caprinsäure ($C_{20}H_{20}O_4$) darin gefunden. Der Hauptbestandtheil des Cocosnufsöls ist aber nach den Versuchen Görgey's die Pichurimtalgsäure Sthamer's oder Laurostearinsäure Marsson's ($C_{24}H_{24}O_4$). Eine Säure von der Formel $C_{22}H_{22}O_4$, wie sie Saint-Evre (3) nachgewiesen haben will, konnte Görgey nicht erhalten; dagegen machte er es wahrscheinlich, dafs aufser den schon genannten in dem Cocosnufsöl auch noch Myristinsäure ($C_{28}H_{28}O_4$) und Palmitinsäure ($C_{32}H_{32}O_4$) vorhanden sind. In dem Gemische der fetten Säuren des Cocosnufsöls lassen sich nach Görgey die Caprin- und die Pichurimtalgsäure an dem Verhalten ihrer Barytsalze bei der Krystallisation aus der heifsen wässerigen Lösung erkennen. Beim Abkühlen trübt sich nämlich dieselbe, schon während des Abfliefsens vom Trichter, und setzt zarte, weifse Flocken ab. Diese sind pichurimtalgs. Baryt. Die überstehende klare Flüssigkeit trübt sich aber bald von Neuem, indem caprins. Baryt als feines weifses

(1) Ann. Ch. Pharm. LIII, 390; Berzelius' Jahresber. XXVI, 619. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 290; Pharm. Centr. 1849, 8; Ann. ch. phys. [3] XXV, 102. — (3) Saint-Evre nennt *Cocinsäure* die Säure des Cocosöls, welche er erhielt, als er das Cocosöl verseifte, die Säuren wieder abschied, ausprefste, aus Alkohol umkrystallisirte und mit Natron verseifte, die Natronverbindung mit essigsaurem Bleioxyd fällte, die Bleioxydverbindung mit Aether auszog und den Rückstand mit Weinsäure zersetzte; die Formel $C_{22}H_{22}O_4$ für die krystallisirte Säure (vom Schmelzpunkt 34°,7) leitete er aus der Analyse derselben, aus der ihrer Aethyloxyd- und Silberoxydverbindung ab; das Product der trocknen Destillation des Kalksalzes (Cocinon) ergab bei der Analyse Zahlen, entsprechend der Formel $C_{21}H_{21}O$. (Ann. ch. phys. [3] XX, 91; J. pr. Chem. XLI, 144; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 341; Pharm. Centr. 1847, 409.)

Pulver zu Boden fällt. — Barytsalze der Säuren mit niedrigerem Atomgewicht als das der Caprylsäure ($C_{16}H_{16}O_4$) lassen sich leicht mittelst Barytwasser darstellen; bei den Säuren mit höherem Atomgewicht dagegen fällt man zweckmäfsiger die Ammoniaksalze mit Chlorbaryum. War in dem Säuregemisch Caprylsäure vorhanden, so erkennt man diese daran, dafs die von dem Niederschlag durch Chlorbaryum abfiltrirte Flüssigkeit nach raschem Einkochen und Erkaltenlassen nicht wasserhell bleibt, sondern trüb wird wie eine verdünnte Ammoniakseifenlösung. Fette Säuren des Cocosnufsöls.

Wir theilen hier noch einige Angaben Görgey's über Caprinsäure und Pichurimtalgsäure mit.

Caprinsäure. — Sie ist nur in geringer Menge im Cocosnufsöl enthalten. Sie schmilzt bei 30° und besitzt einen schwachen Bocksgeruch. In heifsem Wasser löst sie sich merklich auf, scheidet sich aber beim Erkalten so vollständig in glänzenden Krystallflimmern wieder ab, dafs das Wasser kaum noch sauer reagirt. — Das Barytsalz krystallisirt beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung bis zum Krystallhäutchen in zarten Dendriten.

Pichurimtalgsäure. — Sie setzt sich aus der alkoholischen, kalt gesättigten Lösung beim Erkalten auf 0° in haselnufsgrofsen Drusen von kleinen spiefsigen Krystallen ab. Ihr spec. Gew. ist = 0,883 bei 20°, ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 42 und 43°. — Das pichurimtalgs. Aethyloxyd, $C_4H_5O, C_{24}H_{23}O_3$, erstarrt bei — 10°, hat ein spec. Gew. = 0,86 bei 20° und siedet bei 264°, welcher Siedepunkt mit dem nach H. Kopp's Gesetz berechneten genau zusammenfällt. Das berechnete spec. Gew. seines Dampfes ist 7,9; das beobachtete 8,4. — Der pichurimtalgs. Baryt fällt aus seiner heifsen wässerigen Lösung in spärlichen weifsen Flocken nieder. 1 Th. desselben löst sich in 10864 Th. Wasser bei 16,5°, in 1982 Th. bei 100°; ferner in in 1468 Th. gewöhnlichem Alkohol bei 15,5° und in 211 Th. Alkohol in der Siedhitze.

Fette Säuren des Ricinusöls.

Nach den früheren Untersuchungen von Bussy und Lecanu (1) betrachtete man das Ricinusöl als eine Verbindung von Glyceryloxyd mit 3 fetten Säuren, von denen die eine, bei 130° schmelzbare, *Margaritinsäure*, die anderen flüssigen *Ricin-* und *Elaiodinsäure* genannt wurden. B. und L. hielten die beiden letzteren für identisch mit den bei der trockenen Destillation des Ricinusöls auftretenden Säuren.

Saalmüller (2) hat diese Untersuchung wieder aufgenommen und gezeigt, dafs eine bei 130° schmelzbare fette Säure in dem Ricinusöl nicht existirt, und dafs der von den erwähnten Chemikern beobachtete hohe Schmelzpunkt und die Schwerlöslichkeit der Margaritinsäure in Alkohol einem Rückhalte an Alkali zuzuschreiben ist. Der von ihm für diese Säure gefundene Schmelzpunkt liegt bei 70°, ihr Erstarrungspunkt zwischen 68 und 70°. Eine Analyse gab Zahlen, die genau der Zusammensetzung der Talgsäure entsprechen; drei andere Analysen einer Säure von einer zweiten Bereitung lieferten dagegen Resultate, welche am nächsten mit der Zusammensetzung der Palmitinsäure übereinstimmen. Es bleibt somit noch zweifelhaft, ob in allen Sorten Ricinusöl stets eine und dieselbe und welche feste Fettsäure vorhanden ist, immer aber ist ihre relative Menge nur sehr unbedeutend.

Die Hauptmasse der durch Verseifung des Oels gewonnenen fetten Säuren bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur syrupdicke, hellweingelbe, geruchlose, aber unangenehm, scharf und kratzend schmeckende Säure, deren spec. Gewicht bei 15° = 0,940 ist, und die erst bei — 6 bis — 10° zu einer aus kugeligen Aggregaten bestehenden Masse erstarrt. Sie wird am besten nach der von Gottlieb für die Gewinnung der nicht trocknenden Oelsäure angegebenen Methode rein erhalten.

Saalmüller nennt diese Säure *Ricinölsäure*. — Sie mischt sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen,

(1) J. pharm. XIII, 57. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXIV, 108; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 929; J. pharm. [3] XIII, 391.

ihre Lösung reagirt sauer und zersetzt kohlens. Alkalien. Sie erleidet mit Sauerstoff in Berührung keine Veränderung; bei der trockenen Destillation liefert sie keine Fettsäure, wohl aber, wie Bussy nachgewiesen hat, Oenanthol und Oenanthylsäure. — Die Ricinölsäure ist nach Saalmüller's Untersuchung nach der Formel $C_{38}H_{36}O_6 = C_{38}H_{35}O_5, HO$ zusammengesetzt. Die untersuchten Salze der Ricinölsäure mit den alkalischen Erden und schweren Metalloxyden sind fast sämmtlich krystallisirbar, sie sind alle in Weingeist, einige auch in Aether löslich, und nach dem Trocknen im luftleeren Raum mit Ausnahme des Kalksalzes wasserfrei, $MeO, C_{38}H_{35}O_5$. Sie nehmen, so wenig wie die Säure selbst, keinen Sauerstoff aus der Luft auf. — Durch Fällen einer sehr verdünnten Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak mit der wässerigen Lösung eines Chlormetalls wurden dargestellt das Barytsalz (krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in weifsen, sehr zart anzufühlenden Blättchen), das Strontiansalz (krystallisirt in weifsen kleinen Körnern), das Kalksalz (bildet kleine, schuppige, blendend weifse Krystalle, welche 1 At. Wasser enthalten und bei 80° schmelzen). Das Magnesiasalz krystallisirt in feinen Nadeln, das Zinkoxydsalz in kleinen weifsen Körnchen. Das Bleioxydsalz wurde durch Fällung einer Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak durch essigs. Bleioxyd nicht von constanter Zusammensetzung erhalten, wohl aber durch Digestion der Säure mit überschüssigem Bleioxyd in gelinder Wärme und Umkrystallisiren der entstehenden Verbindung aus der ätherischen Lösung; bei 100° ist es geschmolzen. Das Silberoxydsalz wird nur schwer von constanter Zusammensetzung erhalten. Das ricinöls. Aethyloxyd ist eine weingelbe, ölartige, ohne Zersetzung nicht destillirbare Flüssigkeit.

Fette Säuren des Ricinusöls.

Saalmüller hat ferner, in Widerspruch mit den Angaben von Boudet (1), gefunden, dafs weder das Ricinusöl

(1) Ann. ch. phys. [2] L, 391; Berzelius' Jahresber. XIII, 284.

Fette Säuren des Ricinusöls. noch die Ricinölsäure durch Behandlung mit schwefliger Säure eine Veränderung in der Zusammensetzung oder in der physikalischen Beschaffenheit erleidet.

Svanberg und Kolmodin (1) erhielten bei der Untersuchung der flüssigen Säure des Ricinusöls andere Resultate. Nach der Verseifung des Oels wurden die Säuren durch Salzsäure abgeschieden, gewaschen, und durch Filtration bei 3 bis 5° die sich ausscheidenden festeren Säuren getrennt. Was durch das Filter ging, wurde mit unzureichendem Ammoniak behandelt, die entstehende Seife mit Chlorbaryum gefällt, und das Barytsalz so lange aus Alkohol umkrystallisirt bis sich der Barytgehalt nicht mehr änderte; nach Einer Analyse stellen Svanberg und Kolmodin dafür die Formel $BaO, C_{36}H_{33}O_5$ auf. Nach ihnen ist die reine Ricinölsäure (aus dem Barytsalz durch Salzsäure abgeschieden) eine schwache, in Alkohol gelöst das Lackmuspapier kaum röthende, ungefähr bei 0° erstarrende Säure.

Die festen Säuren des Ricinusöls wurden auch durch Scharling (2) untersucht. Krystalle, welche sich in Ricinusöl abgesetzt hatten, wurden wiederholt in kochendem Alkohol aufgelöst und durch Abkühlen ein Fett abgeschieden, welches bei 44° schmolz und durch Verseifen eine fette Säure von 72° Schmelzpunkt gab. Nach dem Verseifen des Oels, in welchem sich die Krystalle gebildet hatten, Fällen der Natronverbindung mit essigs. Bleioxyd und Behandeln mit Aether blieb eine Bleiverbindung, deren Säure wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt gleichfalls bei 72° schmolz. Die Analyse des Silbersalzes stimmte ungefähr mit der Zusammensetzung des palmitins. Silberoxyds ($AgO, C_{32}H_{31}O_3$), aber Scharling betrachtet es als zusammengesetzt nach der Formel $AgO, C_{32}H_{32}O_3$, und die darin enthaltene

(1) Aus Oefversigt af Kongl. Vetensk. Förhandl. 1847, 124, in J. pr. Chem. XLV, 431. — (2) Oversigt over det Kongl. danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1847; Trier und Faber's Archiv for Pharmacie og teknisk Chem. II, 25; J. pr. Chem. XLV, 434.

Säure als eine eigenthümliche, Ricinstearinsäure, welche sich von der Palmitinsäure (diese schmilzt bei 60°) durch höheren Schmelzpunkt, von der gewöhnlichen Stearinsäure durch etwas gröfsere Flüchtigkeit unterscheide.

Oenanthol.

Bussy (1) fand früher unter den Destillationsproducten des Ricinusöls eine eigenthümliche, bei 155 bis 158° siedende Flüssigkeit, welche er Oenanthol nannte, deren Reindarstellung er lehrte, und für welche er die Formel $C_{14}H_{14}O_2$ gab. Diese Substanz ist der Gegenstand weiterer Forschungen von Williamson und von Tilley gewesen.

Williamson (2) bestätigte die von Bussy für das Oenanthol aufgestellte Formel; den Siedepunkt fand er 155 bis 156°. — Bei Behandlung des Oenanthols mit concentrirtem wässerigem Kali fand Temperaturerhöhung statt, und der Geruch des oben aufschwimmenden Oels veränderte sich; mit dem Kali hatte sich eine durch Weinsäure in öligem Zustand abscheidbare Säure verbunden, welche als Oenanthylsäure erkannt wurde (das Barytsalz, BaO, $C_{14}H_{13}O_3$, und das Silbersalz wurden analysirt); die Zusammensetzung des bei dieser Zersetzung sich bildenden, bei der Behandlung des Oenanthols mit Kali zurückbleibenden, Oels wurde bei verschiedenen Bereitungen sehr verschieden gefunden. (Dieses Oel unterscheidet sich von dem Oenanthol noch dadurch, dafs ersteres mit Salpetersäure ein im Wasser untersinkendes, letzteres damit ein angenehm riechendes Product bildet, welches leichter als Wasser ist.) — Nach Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von Oenanthol in seinem vierfachen Volum Alkohol scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein von Oenanthol verschiedenes Oel ab, welches sich mit Wasser und bei genauer Regulirung der Temperatur auch für sich destilliren läfst, eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit ist, und als önanthyls. Aethyloxyd ($C_4H_5O, C_{14}H_{13}O_3$)

(1) Compt. rend. XXI, 84. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXI, 38; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 297.

Oenanthol. erkannt wurde. — Bei Einwirkung von Chlor auf Oenanthol bildet sich Salzsäure und ein dickflüssiges Oel von angenehmem Geruch, schwerer als Wasser, für sich nicht destillirbar, $C_{14}H_{11}Cl_3O_2$. Williamson war der Ansicht, die Formel des Oenanthols könne verdoppelt und es selbst als eine Art Aether betrachtet werden, $C_{28}H_{28}O_4 = C_{14}H_{15}O + C_{14}H_{13}O_3$, woraus sich die Bildung von Oenanthylsäure bei Einwirkung von Kali oder Salzsäure erkläre.

Tilley (1) fand gleichfalls Bussy's Formel für das Oenanthol richtig, den Siedepunkt 155°; er bemerkte, daſs es bei langem Kochen braun und sauer, unter Erhöhung des Siedepunkts, wird. — Fällt Oenanthol tropfenweise in eine Retorte zu starker Salpetersäure, so findet heftige Einwirkung statt; in der Salpetersäure bleiben Oenanthylsäure, Capronsäure und Oxalsäure gelöst, in der Vorlage findet man ein Gemenge von Oenanthylsäure, Capronsäure und *Nitracrol*. Letzteres wurde von Redtenbacher unter den Zersetzungsproducten der Choloidinsäure durch Salpetersäure entdeckt; bei Destillation von Oenanthol mit Salpetersäure kann es aus dem Destillat durch Zusatz von Wasser als schwere niedersinkende Tropfen abgeschieden werden, welche eine farblose, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit von durchdringendem reizendem Geruch bilden; beim Erhitzen mit Wasser auf 100° wird es zersetzt, und neben salpetriger Säure geht ein anderer, von Redtenbacher Cholacrol genannter, Körper (eine klare, etwas gelbliche Flüssigkeit, concentrirt gleichfalls von intensivem Geruch, nach Redtenbacher $C_8H_5N_2O_{18}$) über, welcher Kalilauge gelb färbt, und damit bald, unter Zurückbleibung eines schweren Oels, Krystalle des von Redtenbacher entdeckten nitrochols. Kalis ($KO, C_2N_4HO_9$) bildet. Die Entstehung der Oenanthyl- und Capronsäure wurde durch die Analyse der Barytsalze ($BaO, C_{14}H_{13}O_3$

(1) Phil. Mag. [3] XXXIII, 81; Ann. Ch. Pharm. LXVII, 105; J. pr. Chem. XLV, 306; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 645; J. pharm. [3] XV, 237.

und $BaO, C_{12}H_{11}O_3$) dargethan. — Bildung von Oenanthylsäure fand Tilley sowohl bei Einwirkung von schmelzendem als von wässerigem Kali auf Oenanthol. Das in letzterem Fall übrigbleibende Oel wird mit Wasser destillirt, wo es langsam übergeht; es ist dann farblos, riecht schwach nach Citronen, siedet bei 220° unter einiger Zersetzung, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen löslich, brennt mit heller Flamme, und hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O$; Tilley nennt es *Oenanthylwasserstoff*. Die Zersetzung des Oenanthols durch wässeriges Kali in Oenanthylsäure und Oenanthylwasserstoff ist somit ausgedrückt durch : $3(C_{14}H_{14}O_2) = C_{14}H_{14}O_4 + 2(C_{14}H_{14}O)$. Der Oenanthylwasserstoff giebt mit Salpetersäure Oenanthylsäure, bei Erhitzen mit Kali unter Entwicklung von Wasserstoff Oenanthylsäure und einen pechartigen Körper. — Bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Oenanthol bildet sich *Oenanthylammoniak;* wird durch die Lösung des letzteren in starkem Weingeist schweflige Säure geleitet, so scheidet sich ein weifses krystallinisches Pulver (bei Anwendung verdünnterer Lösung deutliche kleine Prismen) ab, welches *schwefligs. Oenanthylammoniak*, $C_{14}H_{13}O, SO_2 + NH_4O, SO_2$, ist, eine dem von Redtenbacher entdeckten schwefligs. Aldehyd-Ammoniak ganz analoge Verbindung. Das schwefligs. Oenanthylammoniak löst sich wenig in Alkohol und in Wasser; erhitzt schmilzt es, läfst weifse Dämpfe entweichen, schwärzt sich dann und verbrennt mit Flamme; mit Wasser in Berührung zersetzt es sich in der Kälte allmälig, in der Hitze rascher, wobei Oenanthol entweicht und zweifach-schwefligs. Ammoniak bei dem Wasser zurückbleibt; bei Gegenwart von Säuren findet diese Zersetzung noch schneller statt. Oenanthol.

Scharling (1) hat den Thran von dem Dögling der Faröer (der *Balaena rostrata* des Chemnitz, dem Hyperodon der Neueren) untersucht. Dieser Thran ist ein besserer Brenn- Döglingthran.

(1) Aus Trier's Archiv for Pharm. og technisk Chem. I, in J. pr. Chem. XLIII, 267; Pharm. Centr. 1848, 321.

Döglingthran. stoff für Lampen als gewöhnlicher Thran oder gewöhnliches Oel, und zeigt ein spec. Gew. von 0,868. Durch Wasser und Stehenlassen an der Sonne, oder durch Schütteln mit dünner Kalkmilch, oder durch Lösen in kochendem Alkohol (1 Theil desselben löst $\frac{1}{2}$, 1 Theil Alkohol von 37° $\frac{1}{31}$ Döglingthran) kann er von etwaigem üblem Geruch befreit werden. Er absorbirt Sauerstoff und wird dabei schwerer und dickflüssiger. Salpetrige Säure färbt ihn dunkler, und bald wird er fest; durch Behandlung mit Weingeist kann man nun eine darin schwerer lösliche krystallinische Substanz ausscheiden, welche sich in dem 10fachen Gewicht kochenden Alkohols löst und bei 32° schmilzt. Bei 8° wird der Döglingthran trübe, bei einigen Graden über 0° bildet er eine breiartige Masse. Durch längeres Erkalten auf — 8° und Abfliefsenlassen des schmelzbareren Fettes bei immer höheren Temperaturen wurde zuletzt ein bei 24° schmelzendes Fett erhalten, welches unter anderm auch etwas Wallrath enthielt; dieses Fett wurde verseift, die Natronverbindung mit Aether ausgezogen, und aus dem Rückstand ein Silbersalz dargestellt von der Zusammensetzung AgO, $C_{20}H_{19}O_3$. Die Hauptmasse des Thrans wird von einer Oelsäure gebildet, welche nach Scharling von der gewöhnlichen etwas verschieden ist. Der Thran wurde mit Bleioxyd und Wasser gekocht, die Bleioxydverbindung mit Aether behandelt (aus dem hierbei ungelöst bleibenden Theil wurde eine Fettmasse abgeschieden, welche gröfstentheils aus einem bei 49° schmelzendem und zum kleineren Theil aus einem bei 100° ohne Schmelzen sich zersetzenden Körper bestand), und das in Aether lösliche Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so erhaltene Säure war fest bei einigen Graden über 0°, klar geschmolzen bei 16°, gelb und lackmusröthend. Scharling bestimmte für ihre Zusammensetzung $C_{38}H_{36}O_4$, für ihr Barytsalz BaO, $C_{38}H_{35}O_3$, für die Aethyloxydverbindung C_4H_5O, $C_{38}H_{35}O_3$; er nennt sie *Döglingsäure*. — Bei rascher Destillation des Döglingthrans bleibt nur sehr wenig Rückstand; es bildet

sich Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas, sehr wenig Acroleïn, und das Destillat ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche hauptsächlich aus mehreren Kohlenwasserstoffen besteht. Scharling digerirte das Destillat mit kohlens. Natron, rectificirte es im Wasserbad, trocknete es mit Chlorcalcium, destillirte es über Kalium, und erhielt so eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}$, deren Dampfdichte (unter Voraussetzung einer Condensation auf 2 Volume) zu 5,8 sich berechnet und eben so grofs gefunden wurde. Scharling nennt 2 At. dieses Kohlenwasserstoffs + 1 At. Wasser *Döglingoxyd*, und nach ihm kann der reine Döglingthran als döglings. Döglingoxyd betrachtet werden. Döglingthran.

Säuren im Behenöl.

Walter (1) hatte angegeben, im Behenöl (von *Moringa aptera*) sei neben Margarinsäure und etwas Talgsäure eine eigenthümliche feste, bei 53° schmelzende Säure, Behensäure, $C_{30}H_{29}O_4$, und eine eigenthümliche flüssige, bei 0° erstarrende, Moringasäure, $C_{30}H_{28}O_4$, enthalten. Völcker (2) hatte aus dem Behenöl (von *Moringa oleifera*) unter andern eine bei 76° schmelzende Säure (von ihm Behensäure genannt) erhalten, ihre Baryt-, Natron-, Aethyloxyd- und Bleioxydverbindung so wie sie selbst im krystallisirten Zustand untersucht, und für sie im letztern die Formel $C_{42}H_{42}O_4$ aufgestellt. Strecker (3) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs die Analysen der drei erstern Verbindungen und der krystallisirten Säure der Formel $C_{44}H_{44}O_4$ für letztere besser entsprechen.

Untersuchung von altem Lampen-Brennmaterial.

Braconnot (4) untersuchte das Brennmaterial, welches in einer antiken, wahrscheinlich aus dem 4. Jahrhundert stammenden, Lampe gefunden wurde. Kochender 36grädiger Alkohol löste es theilweise; aus der Auflösung schied sich bei dem Erkalten in weifsen Flocken eine bei 64°

(1) Compt. rend. XXII, 1143; Ann. Ch. Pharm. LX, 271; Berzelius' Jahresber. XXVII, 429. — (2) Scheikund. Onderzoek. III, 545; J. pr. Chem. XXXIX, 351; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 342; Berzelius' Jahresber. XXVII, 427. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXIV, 346. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXI, 484.

Untersuchung von altem Lampen-Brennmaterial. schmelzende Substanz ab, welche Cerin zu sein schien, und welche mit Kali sich theilweise verseifen liefs unter Bildung eines Products, aus welchem Alkohol in der Kälte margarins. Kali auszog, unter Zurücklassung einer mit dem Ceraïn übereinstimmenden weifsen Substanz. In dem Alkohol blieb ein Körper gelöst, welcher nach dem Abdampfen weifs, hart, spröde und bei etwa 51° schmelzbar war, dessen alkoholische Lösung Lackmus röthete und bei langsamem Verdunsten kleine körnige Krystalle absetzte; Braconnot nennt ihn Cerantsäure. — Der in kochendem Alkohol unlösliche Theil enthielt Myricin.

Fettmasse aus einem verwesten Thierkörper. Gregory (1) untersuchte die Fettmasse, in welche sich der in feuchtem Boden begrabene Körper eines Schweines innerhalb 15 Jahre, unter Verschwinden der Knochen, verwandelt hatte. Die Masse war wachsartig, an verschiedenen Stellen von ungleichem (1,5 bis 3,5 pC.) Gehalt an Asche (kohlens. Kalk); sie bestand zu ¼ aus Stearinsäure, zu ¾ aus Margarinsäure und Oelsäure.

Zersetzung fetter Oele mit Schwefel in der Hitze. Anderson (2) hat die Zersetzungsproducte untersucht, welche fette Oele in Berührung mit Schwefel bei dem Erhitzen geben. Bei dem Erwärmen von fettem Oel mit Schwefel schmilzt der letztere, löst sich nach und nach auf, und bildet eine dicke dunkelrothe Flüssigkeit. Bei gesteigerter Hitze tritt eine heftige Einwirkung ein; unter Aufschwellen der zähen Flüssigkeit entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff. Wenn man jetzt die Mischung sich abkühlen läfst, gesteht sie zu einer zähen steifen Masse; wenn man weiter erhitzt, so dauert die Entwickelung von Schwefelwasserstoff fort, und es destillirt ein Oel von eigenthümlichem Geruch nach Knoblauch über. Stearinsäure mit Schwefel erhitzt giebt dieses flüchtige Product nicht, wohl aber Oelsäure; bei dem Destilliren der letztern oder

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 362. — (2) Transact. of the royal soc. of Edinburgh XVI, 363; Phil. Mag. [3] XXXI, 161; Ann. Ch. Pharm. LXIII, 370; J. pr. Chem. XLII, 1; Ann. ch. phys. [3] XXI, 492; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 737; J. pharm. [3] XII, 369.

von Mandelöl mit Schwefel zeigten die zuletzt übergehenden Portionen einen Gehalt an Margarinsäure, was bei der Destillation von Oelsäure für sich nicht eintrat; die Bildung der Margarinsäure wurde durch die Analyse derselben, ihrer Silberoxyd- und Aethyloxydverbindung nachgewiesen. — Zur Darstellung gröfserer Mengen des mit der Margarinsäure übergehenden Oels destillirte Anderson Leinöl mit Schwefel, in der Art, dafs das Oel mit wenig Schwefel in einer geräumigen Retorte bis zum Eintreten der Reaction erhitzt, und dann fortwährend Schwefel in kleinen Mengen durch eine in die Retorte eingehende Röhre nachgetragen wurde, unter Regulirung des Feuers, dafs nicht bei zu niedriger Temperatur die Flüssigkeit in der Retorte zu dickflüssig, und nicht bei zu hoher die Einwirkung zu heftig werde. Das übergehende Oel fängt bei 71° an zu kochen, aber der Siedepunkt steigt fortwährend. Zur Darstellung einer reineren Verbindung wurde der Umstand benutzt, dafs das Oel mit Quecksilberchlorid- und mit Platinchlorid Niederschläge bildet. — Der weifse Niederschlag aus alkoholischen Lösungen des Oels und von Quecksilberchlorid wurde mit Aether ausgewaschen und mit Alkohol gekocht, in welchem sich ein Theil löste, welcher aus der heifs filtrirten Lösung als weifses krystallinisches perlmutterglänzendes Pulver sich absetzte. Die Zusammensetzung dieses Pulvers entsprach den atomischen Verhältnissen $C_{16}H_{16}S_3Hg_4Cl_2$; Anderson giebt als rationelle Formel $(C_8H_8S_2 + Hg_2Cl_2) + (C_8H_8S_2 + Hg_2S)$, indem er die Verbindung C_8H_8 (welche er *Odmyl* nennt, von ὀδμή, Geruch) als dem Allyl analog betrachtet. Wird diese Quecksilberverbindung in Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, so färbt sie sich schwarz, ein eigenthümlicher Geruch entsteht, und bei der Destillation geht ein auf Wasser schwimmendes Oel über, welches in Alkohol gelöst mit Quecksilberchlorid einen ähnlichen Niederschlag giebt, wie der aus welchem es entstanden, und nach Anderson's Ansicht wahrscheinlich Schwefelodmyl,

Zersetzung fetter Oele mit Schwefel in der Hitze.

$C_8H_8S_2$, ist. — Die alkoholische Lösung des erstgedachten Oels giebt mit Platinchlorid einen gelben, allmälig sich vermehrenden, Niederschlag, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung veränderlich sind, je nachdem der mehr oder weniger flüchtige Theil des Oels zu seiner Bereitung angewandt war. Die Zusammensetzung des mit dem flüchtigsten Oel bereiteten Niederschlags näherte sich (Chlor- und Schwefelgehalt wurden nicht bestimmt) der Formel $C_{16}H_{16}S_5Pt_2Cl_2$.

Säuren des Fichtenharzes.

Der Pinin- und der Sylvinsäure wurde von H. Rose (1) bei der ersten Untersuchung derselben die Zusammensetzung $C_{40}H_{32}O_4$ beigelegt; H. Trommsdorff (2) zeigte dann für die Sylvinsäure und Liebig (3) für die Pininsäure, dafs diesen Säuren die Formel $C_{40}H_{30}O_4$ zukommt, was Laurent (4) bestätigte. Dieselbe Zusammensetzung fand Laurent später (5) für eine in dem Harz von *Pinus maritima* enthaltene und von ihm Pimarsäure genannte Säure, von welcher er angab, dafs sie sich bei der Destillation im luftleeren Raum ohne Aenderung der Zusammensetzung in eine andere Säure, Pyromarsäure, verwandle, und dafs sie sich selbst überlassen in eine andere isomere Modification, amorphe Pimarsäure, übergehe. Für die Salze dieser Säuren wurde die Zusammensetzung MeO, $C_{40}H_{30}O_4$ ermittelt, welche mit Laurent und Gerhardt's Ansichten nicht übereinstimmt. Eine Berichtigung erwartete Laurent (6)

(1) Pogg. Ann. XXXIII, 33. — (2) Ann. Ch. Pharm. XIII, 169. — (3) Ann. Ch. Pharm. XIII, 174. — (4) Ann. ch. phys. [2] LXV, 324. — (5) Compt. rend. IX, 797. — (6) Ann. ch. phys. [3] XXII, 459; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 335; J. pr. Chem. XLV, 61; Pharm. Centr. 1848, 305. Strecker (Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 338) macht darauf aufmerksam, dafs wohl auch die Pimarsäure mit der Pyromar- oder Sylvinsäure identisch sein könne, da sie fast alle Eigenschaften gemeinsam haben und Laurent als Unterschiede nur angab, dafs die Pyromarsäure mit essigs. Bleioxyd einen krystallinischen, die Pimarsäure einen amorphen Niederschlag gebe, und dafs die mikroscopischen Krystalle beider Säuren verschieden gestaltet seien. Dafs letzteres keinen Anhaltspunkt dafür abgeben kann, die Pyromar- oder Sylvinsäure für verschieden von der Pimarsäure zu halten, geht schon daraus hervor, dafs Laurent

weniger durch neue Analysen der Salze als vielmehr durch die Ermittlung, ob bei der Verbindung dieser Säuren mit wasserfreien Basen sich Wasser entwickle oder nicht. Frisch geschmolzene und pulverisirte Sylvin- oder Pimarsäure entwickelte mit Bleioxyd erhitzt nur wenig Wasser, aber wenn zu der Mischung etwas Aether zugesetzt und dann bei 140° getrocknet wurde, entwickelte sich Wasser in dem Verhältnifs von 1 HO auf 1 At. Säure, wefshalb **Laurent** für die Salze dieser Säuren die Formel MeO, $C_{40}H_{29}O_3$ annimmt. Er bemerkt ferner, dafs die von ihm für eigenthümlich gehaltene Pyromarsäure mit der Sylvinsäure identisch sei; das aus *Pinus maritima* ausfliefsende Harz sei, nachdem das Terpenthinöl durch Erhitzen davon getrennt, ein Gemenge von Sylvinsäure und Pimarsäure; er erinnert noch daran, dafs die krystallisirte Pimarsäure sich mit der Zeit in amorphe Säure oder Pininsäure verwandle, die geschmolzene hingegen keine Modification erleide. Bei der Untersuchung der Pimarsäure hatte er den Körper, welcher durch längere Einwirkung kochender Salpetersäure auf dieselbe entsteht, als Azomarsäure bezeichnet; bei einer Wiederholung des Versuchs, wo er aber nur 7 bis 8 Minuten kochen liefs, das Product mit Wasser wusch, in Alkohol löste und mit Wasser wieder fällte, erhielt er eine gelbe, amorphe, harzartige Substanz, welche unter Zersetzung schmilzt und dieselbe Zusammensetzung wie die Azomarsäure zeigt; er nimmt jetzt für diese Zusammensetzung die Formel $C_{40}H_{26}N_2O_{16}$ an. Das Ammoniaksalz dieser Säure ist sehr löslich und trocknet zu einer orangerothen Masse ein. Das Bleisalz (2 PbO, $C_{40}H_{24}N_2O_{14}$) explodirt schwach bei dem Erhitzen. Deswegen, und weil die Salze dieser Säure gelb gefärbt sind, nimmt **Laurent** an, der Stickstoff sei in der Säure als Untersalpetersäure enthalten, und ihre Formel $C_{40}H_{26}(NO_4)_2O_8$.

Säuren des Fichtenharzes.

auf denselben Grund hin auch die Pyromarsäure als von der Sylvinsäure verschieden betrachtete, welche beide er jetzt als identisch anerkennt.

Untersuchung der Anacardium-Früchte. Die unter den Namen westindische Elephantenlaus, Mahagonynufs, *Noix d'acajou*, bekannte, von *Anacardium* oder *Cassuvium occidentale* abstammende nufsähnliche, nierenförmige Frucht schliefst in dem Pericarpium einen braunen balsamähnlichen Körper ein, der brennend scharf schmeckt und auf der Haut Entzündung erregt.

Dieser balsamartige Körper ist von Städeler (1) einer genauen Untersuchung unterworfen worden. Man erhält ihn leicht durch Ausziehen der von den Kernen befreiten, zerquetschten Nüsse mit Aether, Abdestilliren des klaren Auszugs und wiederholtes Waschen des Rückstands mit Wasser, das etwas Gerbsäure aufnimmt, als ein rothbraunes, fast geruchloses, dem peruvianischen Balsam ähnliches Liquidum. Die Ausbeute beträgt etwa ½ vom Gewicht der Schalen. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether; die Lösungen röthen Lackmus. Er enthält, aufser einer geringen, durch Säuren ausziehbaren Menge von Ammoniak und färbenden Stoffen, nur zwei eigenthümliche Körper; eine fette, krystallisirbare Säure, die *Anacardsäure*, und einen ölartigen, auf der Haut Entzündung und Blasen erregenden Stoff, das *Cardol* (von *Anacardium* und *Oleum*).

Anacardsäure. Man trennt die Anacardsäure von dem Cardol durch Digestion der alkoholischen Lösung des Gemenges beider mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat, von welchem erstere zugleich mit einem sauren Zersetzungsproduct aufgenommen wird, während nur Cardol in Lösung bleibt. Die Bleiverbindung wird mit starkem Alkohol ausgewaschen, mit Wasser zu einer Milch angerührt und mit Schwefelammonium digerirt. Man decantirt nun das anacards. Ammoniak von dem Schwefelblei und zersetzt es mit verdünnter Schwefelsäure, welche die Anacardsäure in weichen, in der Kälte erstarrenden Massen abscheidet. Sie wird wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, und in Alkohol

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 137; im Ausz. J. pr. Chem. XLIII, 250; Pharm. Centr. 1848, 65; Chem. Gaz. 1848, 29. 58; J. pharm. [3] XIII, 457.

gelöst, die gefärbte mäfsig concentrirte Lösung mit Wasser Anacardsäure.
vermischt, bis sich eine geringe bleibende Trübung zeigt, darauf zum Sieden erhitzt und tropfenweise Bleiessig zugesetzt, bis sich die färbende Materie zugleich mit etwas Anacardsäure in Gestalt dunkler ölartiger Tropfen abscheidet. Nach 12 Stunden kocht man die klar abgegossene Flüssigkeit kurze Zeit mit frisch gefälltem kohlens. Baryt, decantirt nach 12 Stunden die nun wasserhelle Lösung der Anacardsäure, mischt sie mit starkem Alkohol und fällt sie in der Siedhitze mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung. Das weifse pulverige (mischt man keinen Alkokol zu, so fällt der Niederschlag flockig aus und ist schwer auszuwaschen) anacards. Bleioxyd wird nach dem Auswaschen in Alkohol suspendirt und mit Schwefelwasserstoff oder zweckmäfsiger mit Schwefelsäure zerlegt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Vermischen mit Wasser scheidet sich die Anacardsäure ölähnlich ab, und erstarrt nach dem völligen Abdunsten des Alkohols krystallinisch. — Sie bildet eine weifse, krystallinische, geruchlose, schwach aromatisch, später brennend schmeckende Masse. Sie schmilzt bei 26°, erstarrt nur langsam wieder; riecht bei 100° eigenthümlich und zersetzt sich über 200° in flüssige, nicht weiter untersuchte Producte. Auf Papier erzeugt sie Fettflecken; an der Luft zerfliefst sie langsam, indem sie einen Geruch wie rancides Fett ausstöfst. Ihre Lösungen in Alkohol oder Aether röthen stark Lackmus.

Städeler fand für ihre Zusammensetzung $C_{44}H_{32}O_7$. Sie ist, wie aus den Analysen des anacards. Baryts und anacards. Bleioxyds hervorgeht, eine zweibasische Säure; ihre Formel ist also $C_{44}H_{30}O_5 + 2\,HO$.

Mit Basen bildet die Anacardsäure theils krystallinische, theils amorphe Verbindungen; die neutralen enthalten 2 At. Basis, die sauren 1 At. Basis und 1 At. Wasser. Die meisten erleiden bei 100° eine theilweise Zersetzung. Städeler hat folgende untersucht. *Anacards. Kali* und *Ammoniak* sind amorph, seifenartig in Wasser löslich und

Anacardsäure. werden durch Salze aus ihrer Lösung abgeschieden. Das saure Kalisalz hat die Formel KO, HO, $C_{44}H_{30}O_{8}$. — *Anacards. Kalk*, 2 CaO, $C_{44}H_{30}O_{5}$ + 2 HO, und *anacards. Baryt*, 2 BaO, $C_{44}H_{30}O_{5}$, sind weifse, beim Trocknen braun werdende Niederschlage. — *Anacards. Eisenoxyd*, 2 Fe_2O_3, 3 $C_{44}H_{30}O_{5}$ + Fe_2O_3, 3 HO + 6 HO, erhält man als dunkelbraunen, harzartigen, in Wasser und Alkohol unlöslichen, in Aether löslichen Niederschlag beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Eisenchlorid und der Säure unter tropfenweisem Zusatz von Ammoniak. Neutralisirt man die Säure mit Ammoniak, so entstehen basischere Salze. — Das *Eisenoxydul-* und *Nickeloxydulsalz* sind weifs, das *Kobaltoxydulsalz* violett. — *Anacards. Bleioxyd*, 2 PbO, $C_{44}H_{30}O_{5}$, wird durch Vermischen heifser alkoholischer Lösungen von Säure und Bleizucker als weifser, körniger Niederschlag erhalten. Es wird mit der Zeit gelb und rancid. — Ein Doppelsalz von anacards. mit essigs. Bleioxyd entsteht beim Vermischen der cardolhaltigen alkoholischen Lösung der Säure, zuerst mit Wasser bis zur anfangenden Trübung, dann mit weingeistiger Bleizuckerlösung. Es ist amorph, setzt sich aber bei längerem Digeriren mit essigsäurehaltigem Alkohol in cholesterinähnlichen Blättchen ab. Die Analyse führte zur Formel PbO, $C_4H_3O_3$ + PbO, HO, $C_{44}H_{30}O_{5}$. Es ist in Wasser unlöslich, beim Kochen mit Alkohol zerfällt es in Essigsäure und in neutrales Salz; in Aether löst sich saures Salz, unter Abscheidung von essigs. Bleioxyd. — *Anacards. Silberoxyd*, AgO, HO, $C_{44}H_{30}O_{5}$, ist ein weifser pulveriger, in Alkohol löslicher Niederschlag, der sich bei 130° zersetzt. — Durch Behandlung mit Salpetersäure scheint die Anacardsäure dieselben Producte — Korksäure, Buttersäure — zu liefern, wie andere fette Säuren.

Cardol. Das Cardol ist, wie schon erwähnt, in der Flüssigkeit enthalten, aus welcher die Anacardsäure durch Bleioxydhydrat entfernt wurde. Es sind ihm einige seiner Oxydationsproducte, mit Ammoniak verbunden, beigemengt. Zu seiner Reindarstellung kocht man die Flüssigkeit mit wenig Blei-

oxydhydrat, filtrirt und destillirt den Alkohol ab. Der Rückstand ist noch nicht völlig reines, dunkelweinrothes Cardol. Seine concentrirte Lösung wird nun bis zur Trübung mit Wasser vermischt, wässerige Bleizuckerlösung zugesetzt, zum Sieden erhitzt und nun tropfenweise Bleiessig zugefügt, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Aus der entfärbten Lösung entfernt man das überschüssige Blei durch Schwefelsäure, destillirt den Alkohol theilweise ab und vermischt mit Wasser, wo sich Cardol abscheidet. Es ist eine gelbe, in gröfseren Massen röthliche, völlig rein wahrscheinlich farblose Flüssigkeit, welche erst beim Erwärmen einen schwachen angenehmen Geruch entwickelt. Sein spec. Gewicht ist 0,978 bei 23°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht flüchtig, brennbar, und nimmt an der Luft langsam, schneller bei Gegenwart von Bleiessig, Sauerstoff auf, indem es dunkler wird. Die Analyse führte zu der Formel $C_{42}H_{31}O_4$. — Das Cardol verbindet sich mit Basen, doch nur mit geringer Verwandtschaft, und die Verbindungen mit solchen Metalloxyden, die ihren Sauerstoff leicht abgeben, werden dadurch reducirt. Neutrales essigs. Bleioxyd wird von Cardol nicht gefällt; basische Bleisalze geben weifse, in Alkohol leicht lösliche, im feuchten Zustand an der Luft bald fleischroth und rothbraun werdende Niederschläge. Eine vorsichtig bereitete Verbindung der Art gab bei der Analyse die Formel PbO, $C_4H_3O_3 + 3$ PbO, $C_{42}H_{31}O_4$. Diese Verbindung giebt beim Waschen mit Wasser fortwährend Bleioxyd ab. — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Cardol oder von Sauerstoff auf seine Auflösung in Kali entstehen rothe Oxydationsproducte, wie es scheint von verschiedenem Sauerstoffgehalt. Die Analyse eines solchen, durch längere Einwirkung von Luft auf die alkalische Lösung entstandenen und mit Bleioxyd verbundenen Körpers gab Zahlen, welche der Formel 3 PbO + 2 $C_{42}H_{30}O_7$ entsprechen. Hiernach hätte das Cardol, unter Abscheidung von 1 At. Wasser, ebensoviel Sauerstoff aufgenommen, als es

Cardol.

Cardol. für sich schon enthält. Diese Oxydationsproducte bedingen die rothe Farbe des aus den Anacardiumfrüchten ausgezogenen Gemenges von Anacardsäure und Cardol; sie sind als Ammoniakverbindungen darin enthalten, und zwar scheinen alte oder verkrüppelte Früchte mehr davon als gesunde und kräftige zu geben.

Städeler macht noch auf die Verwendung des Cardols als Arzneimittel aufmerksam, sofern es dem theuren Cantharidin in der Schnelligkeit der Wirkung nicht nachsteht und aufserdem den Vortheil einer länger dauernden Nachwirkung gewährt. Zu medicinischen Zwecken ist die völlige Reinheit keine Bedingung; es reicht zu seiner Gewinnung hin, die zerquetschten, von den Kernen befreiten Früchte mit Alkohol auszuziehen, und den Auszug mit Bleioxydhydrat zu digeriren, bis die saure Reaction verschwunden ist. Das Filtrat wird durch Destillation vom Alkohol befreit und in einem cylindrischen Gefäfse mit Wasser vermischt, wo sich das Cardol als ölige Schichte oben abscheidet. — Bestreicht man die Haut, der Brust z. B., mit etwas Cardol und bedeckt die Stelle mit etwas Löschpapier, so stellt sich nach 3 — 7 Minuten ein lebhaftes Brennen ein, es entsteht ein weifser Fleck und nach 6 — 8 Stunden eine Blase, die langsam und ohne unangenehme Nebenwirkungen heilt.

Harnsäure. In einer früheren Arbeit über die Harnsäure und ihre Verbindungen mit Basen zeigte Bensch (1), dafs die rationelle Formel der Säure $C_5HN_2O_2 + HO$ sei, und dafs diese mit Kali und Natron neutrale Salze bilde, in welchen das Hydratwasser der Säure durch 1 Aeq. Alkali vertreten ist. Er stellte aufserdem durch genaue Versuche die Zusammensetzung und die Löslichkeitsverhältnisse einer Reihe von sauren harns. Salzen fest. Er hat diese Arbeit nun gemeinschaftlich mit J. Allan fortgesetzt (2), und es ist ihnen gelungen, auch die neutralen Verbindungen der Harnsäure mit den alkalischen Erden, sowie mit

(1) Ann. Ch. Pharm. LIV, 189. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 181; Pharm. Centr. 1848, 228.

Bleioxyd darzustellen. Wir stellen hier die Ergebnisse dieser Arbeiten übersichtlich zusammen ($\bar{U} = C_5HN_2O_2$). Harnsäure.

Neutrales Kalisalz . .	$\bar{U}$, KO	Neutrales Strontiansalz	$\bar{U}$, SrO, 2 HO
Saures Kalisalz . . .	$2\bar{U}$, KO, HO	Saures Strontiansalz .	$2\bar{U}$, SrO, 3 HO
Neutr. Natronsalz bei 140°	$\bar{U}$, NaO	Neutrales Barytsalz . .	$\bar{U}$, BaO, HO
Saures Natronsalz bei 100°	$2\bar{U}$, NaO, 2 HO	„ „ bei 170°	$\bar{U}$, BaO
„ „ „ 170°	$2\bar{U}$, NaO, HO	Saures Barytsalz. . .	$2\bar{U}$, BaO, 3 HO
Saures Ammoniaksalz .	$2\bar{U}$, NH_4O, HO	Neutrales Bleioxydsalz .	$\bar{U}$, PbO
Saur. Magnesiasalz b. 100°	$2\bar{U}$, MgO, 7 HO	Saures Bleioxydsalz .	$2\bar{U}$, PbO, 2 HO
„ „ „ 170°	$2\bar{U}$, MgO, 2 HO	Kupferoxydsalz, üb. SO_3 getrockn.	$2\bar{U}$, 3 CuO, 5 HO
Neutrales Kalksalz . .	$\bar{U}$, CaO	„ bei 140° „	$2\bar{U}$, 3 CuO, 2 HO
Saures Kalksalz . . .	$2\bar{U}$, CaO, 3 HO		

1 Th. folgender Salze erfordert zur Lösung im Mittel an Wasser:

	kaltes:	siedendes:		kaltes:	siedendes:
Harnsäure . . .	14500	1850	Neutraler harns. Baryt	7900	2700
Neutrales harns. Kali	44	35	Saurer „ „	unlösl.	unlösl.
Saures „ „	790	75	Neutral. harns. Strontian	4300	1790
Neutral. harns. Natron	77	85	Saurer „ „	5300	2300
Saures „ „	1150	122	Neutraler harns. Kalk	1500	1440
Saur. harns. Ammoniak	1600	—	Saurer „ „	603	276
			Saure harns. Magnesia	3750	160

Das *neutrale harns. Kali* scheidet sich in feinen, krystallinischen Nadeln aus, wenn man eine in der Kälte mit Harnsäure gesättigte, kohlensäurefreie Lauge in einer Retorte eindampft; es schmeckt ätzend, zieht Kohlensäure aus der Luft an und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Das entsprechende Natronsalz wird in gleicher Weise in harten Warzen erhalten. — Das *saure Kali-* oder *Natronsalz* fällt nieder, wenn man in eine Lösung von Harnsäure in dem ätzenden Alkali Kohlensäure leitet. Beide reagiren neutral, absorbiren keine Kohlensäure, und ihre Lösungen werden durch Salmiak und doppelt-kohlens. Alkalien, durch Baryt-, Bleioxyd- und Silberoxydsalze gefällt. — *Neutrales harns. Ammoniak* scheint nicht zu existiren; Bensch und Allan erhielten stets saures Salz, welches bald eine weifse, harte, amorphe Masse, bald feine, nadelförmige, zu einem leichten Pulver eintrocknende Krystalle bildet. Es zerlegt sich durch längeres Kochen mit

Harnsäure. erneuertem Wasser unter Verlust des ganzen Ammoniakgehalts. Trockne Harnsäure nimmt in einer trocknen Ammoniakatmosphäre an Gewicht nicht zu; trocknet man Harnsäure mit überschüssigem wässerigem Ammoniak ein, so nimmt sie gerade soviel (auf 100 Th. 10,17) von letzterem auf, als dem sauren Salz entspricht. — Die Darstellung von *neutraler harns. Magnesia*, so wie von Doppelsalzen derselben mit dem Ammoniak-, Kali- oder Natronsalz gelang in keiner Weise; stets wurden Gemenge von saurem Salz mit Magnesiahydrat erhalten. Die *saure harns. Magnesia* setzt sich nach mehreren Stunden in warzenförmig gruppirten, seidenglänzenden Krystallen ab, wenn man eine gesättigte heifse Auflösung von saurem Kalisalz mit schwefels. Magnesia vermischt. — *Neutralen harns. Kalk, Baryt* und *Strontian* erhält man leicht rein durch Kochen der wässerigen Auflösungen dieser Basen mit Harnsäure, oder beim Vermischen ihrer löslichen Salze mit neutralem harns. Kali, mit der Vorsicht jedoch, dafs man die Lösung des letzteren Salzes zuvor mit ein wenig des Baryt-, Strontian- oder Kalksalzes im Sieden erhält und den zum gröfsten Theil aus kohlens. alkalischer Erde bestehenden Niederschlag abfiltrirt. Diese neutralen harnsauren Salze sind entweder in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt (Strontiansalz), oder sie bilden undurchsichtige, körnige Massen, ohne krystallinische Structur (Baryt- und Kalksalz), sie werden durch Wasser nicht zersetzt, ihre Lösungen reagiren alkalisch und ziehen leicht Kohlensäure aus der Luft an. — Die sauren Salze derselben Basen sind amorphe Niederschläge, die beim Vermischen von saurem harns. Kali mit einem löslichen Salz der alkalischen Erde entstehen. — *Neutrales harns. Bleioxyd* erhält man, als völlig weifsen, amorphen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Niederschlag durch Eintröpfeln einer verdünnten Lösung von neutralem harns. Kali in eine ebenfalls verdünnte siedende Lösung von salpeters. Bleioxyd, mit der Vorsicht, dafs man die zuerst entstehende gelbe Fällung abfiltrirt. Mit Bleizucker erhält man

eine essigsäurehaltige Verbindung. — Das *saure harns. Bleioxyd* ist ein weifses, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches, leicht zerreibliches Pulver. Seine Existenz spricht sehr für die zweibasische Natur der Harnsäure, deren wahre Formel dann $C_{10}N_4H_2O_4 + 2\,HO$ wäre. — Das *Kupferoxydsalz*, das beim Vermischen von saurem harns. Kali mit schwefels. Kupferoxyd niederfällt, ist grün und kalihaltig; es giebt erst beim Kochen alles Kali als saures Salz ab und wird dabei braun, beim Trocknen violett. — Neutrale harns. Salze mit anderen schweren Metalloxyden als Bleioxyd sind nicht rein darzustellen; Silberoxydsalze werden durch neutrales harns. Kali sogleich schwarz gefällt. Harnsäure.

Schlieper (1) hat Untersuchungen über die Oxydation der Harnsäure mittelst Ferridcyankalium und Kali veröffentlicht. Zu einer lauwarmen Lösung von Harnsäure in wenig mehr wässerigem Kali, als zur Bildung von neutralem harns. Kali ($2\,KO, C_{10}N_4H_4O_6$) nöthig ist, wurde nach und nach abwechselnd Ferridcyankalium (welches in dem Mafse, als es sich löst, sich in Ferrocyankalium verwandelt) und Kali (letzteres, um das sich ausscheidende harns. Kali wieder als neutrales zu lösen) bis zur vollständigen Zersetzung der Harnsäure zugefügt. Die entstehende alkalische, schwach nach Ammoniak riechende, überschüssiges Kali, Ferrocyankalium und die Zersetzungsproducte der Harnsäure enthaltende Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure fast vollständig neutralisirt (wobei sich viele Kohlensäure entwickelte) und kochend abgedampft (wobei sie constant nach Ammoniak roch). Der gröfste Theil des Ferrocyankaliums wurde durch Krystallisation getrennt, die zurückbleibende Mutterlauge stärker abgedampft und mit Alkohol versetzt, wodurch Ferrocyankalium und schwefels. Kali gefällt wurden; die präcipitirte Salzmasse mehrmals mit Alkohol ausgekocht gab eine weingeistige Lösung, aus welcher sich bei dem Abdampfen krystallinische Krusten einer organischen Verbindung ausschieden, unter Zurücklassung eines klebrigen, Harnsäure; Zersetzung durch Ferridcyankalium u. Kali.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 214; Chem. Gaz. 1849, 1.

Harnsäure; Zersetzung durch Ferridcyankalium u. Kali.

nach langem Stehen nur Spuren von undeutlicher Krystallisation zeigenden, Kali enthaltenden Syrups. — Eine andere Menge Harnsäure wurde auf dieselbe Art behandelt, nur mit dem Unterschied, dafs mit Essigsäure statt mit Schwefelsäure neutralisirt wurde; die nach dem Auskrystallisiren des meisten Ferrocyankaliums zurückbleibende Mutterlauge wurde mit Alkohol gefällt; die abfiltrirte alkoholische Lösung lieferte jetzt gar keine Krystalle, sondern nur den klebrigen Syrup, welcher durch Behandlung mit absolutem Alkohol von dem darin enthaltenen essigs. Kali getrennt wurde. Die in Alkohol unlöslich zurückgebliebene Salzmasse wurde in Wasser gelöst und aus der heifsen Lösung das Ferrocyankalium durch schwach überschüssiges essigs. Kupfer ausgefällt; in der abfiltrirten Lösung entstand auf Zusatz von Alkohol ein Niederschlag von neutralem oxals. Kali. — Die oben erwähnte krystallinische organische Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, und erwies sich nach ihren Reactionen und der Analyse als Allantoin. — Der oben erwähnte klebrige Syrup löst sich leicht in Wasser, und absoluter Alkohol fällt aus dieser Lösung weifse Flocken, welche nach dem Trennen von der Flüssigkeit an der Luft bald zerfliefsen. Die wässerige Lösung wurde mit essigs. Bleioxyd versetzt, und das entstehende oxals. Bleioxyd abfiltrirt; auf Zusatz von kohlensäurefreiem Ammoniak entstand dann ein weifser, käsiger Niederschlag einer Bleioxydverbindung von veränderlichem Bleioxydgehalt, in welcher (bei 100° getrocknet) eine in den Atomverhältnissen $C_6N_2H_4O_6$ zusammengesetzte organische Substanz enthalten ist. Diese nennt Schlieper *Lantanursäure.* Wird der Syrup in sehr wenig Wasser gelöst, so viel Weingeist zugesetzt bis eine schwache Trübung eintritt und diese dann wieder durch einige Tropfen Wasser aufgehoben, so setzen sich aus dieser Flüssigkeit (unter Verschwinden der sauren Reaction derselben) sehr langsam krystallinische Rinden ab, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden können und saures lantanurs.

Kali, KO, $C_8N_2H_4O_6$ + HO, $C_8N_2H_4O_6$ + 4 HO, sind (4 HO entweichen bei 100°). Das lantanurs. Silberoxyd scheint durch Trocknen bei 100° zersetzt, und aus der Säure 3 HO ausgetrieben zu werden; es wird zu AgO, $C_8N_2HO_3$. Harnsäure; Zersetzung durch Ferridcyankalium u. Kali.

Schlieper betrachtet Allantoïn und Kohlensäure als die wesentlichen Zersetzungsproducte bei Behandlung der Harnsäure mit Ferridcyankalium und Kali. 1 At. Harnsäure ($C_{10}N_4H_4O_6$) mit 2 At. Ferridcyankalium, 4 At. Kali und 2 At. Wasser gebe 4 At. Ferrocyankalium, 2 At. kohlens. Kali und 2 At. Allantoïn. Harnstoff, welchen er unter den Zersetzungsproducten einmal in geringer Menge fand, und einen rothen, dem Allantoïn hartnäckig anhängenden, Körper betrachtet er als secundäre Zersetzungsproducte.

Bleibt Allantoïn längere Zeit (1 bis 2 Tage) in concentrirter Kalilauge gelöst, so wird es nicht mehr durch Säuren ausgefällt, die Lösung bildet bei dem Kochen nur sehr wenig Ammoniak und keine Spur von Oxalsäure. 2 At. Allantoïn haben 2 At. Wasser aufgenommen, und sich in eine Säure, *Hidantoïnsäure*, verwandelt. Wird die alkalische Lösung mit Essigsäure bis zur sauren Reaction und dann mit Alkohol versetzt, so trübt sich die Flüssigkeit milchig, und dann scheidet sich hidantoïns. Kali unten als farblose ölartige Flüssigkeit ab; dieses Salz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. — Die wie eben angeführt mit Essigsäure übersättigte Flüssigkeit giebt mit essigs. Bleioxyd bald einen weifsen Niederschlag, bei 100° getrocknet PbO, $C_8N_4H_5O_6$. Die Säure, welche aus dem Bleioxydsalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden wurde, konnte in Syrupform aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden; durch Zusatz von Alkohol wird dieser Syrup zu einer weifsen bröcklichen, bald wieder zerfliefsenden, Masse; die abgedampfte Säure entwickelt mit kalter Kalilauge Ammoniak; sie giebt mit Baryt- und Kalkwasser keine Fällung, aber auf Zusatz von Alkohol scheiden sich dicke weifse Flocken aus; mit Chlorbaryum giebt sie nach Zusatz von Ammoniak weifse Fällung; sie treibt aus kohlens.

Natron die Kohlensäure nicht aus; nach der Neutralisation mit Ammoniak entweicht dieses beim Abdampfen im Wasserbad. Die Säure hatte sich also beim Abdampfen zersetzt, was sich auch bei der Analyse eines mit solcher Säure bereiteten Silbersalzes (es enthielt 2 Ag auf 5 N) bestätigt fand.

Hippursäure. Gregory (1) schlägt zur rascheren Darstellung der Hippursäure vor, den frischen Harn von Pferden oder Kühen mit überschüssiger Kalkmilch zu versetzen und während einiger Augenblicke zu kochen, die heiſse Flüssigkeit zu coliren, und die klare, hippurs. Kalk enthaltende, Auflösung so rasch als möglich auf $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Volums (je nach der Concentration des Harns) einzukochen und mit Salzsäure zu übersättigen, wo nach dem völligen Erkalten eine ansehnliche Krystallisation von etwas röthlich oder gelblich gefärbter Hippursäure erhalten wird. (Im Laboratorium zu Gieſsen angestellte Versuche haben gezeigt, daſs dieses Verfahren sehr empfehlungswürdig ist.)

Behandelt man, nach Strecker (2), die Lösung von Hippursäure in concentrirter Salpetersäure mit Stickoxydgas, so tritt eine Entwickelung von Stickgas ein, und man erhält die Säure $C_{18}H_8O_8$, als deren Amidverbindung sich die Hippursäure betrachten läſst. Die auf diese Art erhaltene stickstofffreie Säure löst sich leicht in Aether; das Barytsalz krystallisirt in seidenglänzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln; das Silberoxydsalz, $AgO, C_{18}H_7O_7$, löst sich in kochendem Wasser ziemlich reichlich, und krystallisirt bei dem Erkalten in feinen Nadeln, beim Erhitzen entwickelt es Bittermandelöl.

(1) Chem. Soc. Mem. III, 330; Phil. Mag. [3] XXXI, 127; Ann. Ch. Pharm. LXIII, 125; J. pr. Chem. XLII, 40; Pharm. Centr. 1847, 638. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 54.

Wir stellen hier in einen besondern Abschnitt eine Klasse von Verbindungen zusammen, welche als aus Salzen des Ammoniaks oder organischer Basen durch Austreten von Wasser gebildet betrachtet werden können. So leiten sich aus den Ammoniakverbindungen ab die Amide (Ammoniumoxydsalze — 2 HO) und die Nitryle (Ammoniumoxydsalze — 4 HO), und entsprechende Verbindungen sind aus dem Anilin und dem Naphthalidam erhalten worden. Amide, Nitryle, Anilide und Aehnliches.

Bei Gelegenheit von H. Rose's Untersuchung einer Verbindung des Phosphors mit Stickstoff veröffentlichten Liebig und Wöhler (1) Einiges über die Producte der Einwirkung von Ammoniakgas auf Phosphorsuperchlorid, als Resultate einer unvollendeten Arbeit, welche weder auf Schärfe noch auf Genauigkeit Anspruch machen sollten, aber doch späteren Untersuchungen Anhaltspunkte abgeben könnten. Sie fanden, dafs das eine hier entstehende Product bei dem Behandeln mit Wasser einen ungelöst zurückbleibenden Körper giebt, dessen Zusammensetzung durch $PN_2H_2O_2$ ausdrückbar sei, und dafs neben jenem Product sich immer noch ein anderes von campherartigem Aussehen bildet. — Gerhardt (2) betrachtete den eben besprochenen in Wasser unlöslichen Körper als $PN_2H_3O_2$ (welche Formel, mit Ausnahme des Wasserstoffs, fast genau dieselbe procentische Zusammensetzung verlangt, als die von Liebig und Wöhler vermuthete $PN_2H_2O_2$), und als eine Verbindung, welche zu phosphors. Ammoniak in einem ähnlichen Verhältnisse stehe wie die Amide zu den Ammoniaksalzen ($2NH_4O, HO, PO_5 - 6HO = PN_2H_3O_2$). Er nannte ihn defshalb *Phosphamid*. Die Entstehung des erwähnten campherartigen Körpers erklärt sich nach Gerhardt's Betrachtungsweise nicht, und er hält die Entstehung desselben für eine zufällige und unwesentliche. — Zur Unterstützung seiner Ansicht hat Gerhardt (3) jetzt noch ange- Amide. Phosphamid.

(1) Ann. Ch. Pharm. XI, 139. — (2) Ann. ch. phys. [3] XVIII, 188; vergl. Berzelius' Jahresber. XXVII, 44. — (3) Ann. ch. phys. [3] XX, 255; J. pharm. [3] XI, 457; Pharm. Centr. 1847, 607.

führt, dafs der von ihm als Phosphamid betrachtete Körper sich in verdünnter Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung vollständig ohne Gasentwicklung löse, und die syrupdicke Lösung Krystalle von zweifach-schwefels. Ammoniak gebe, während in der Mutterlauge Phosphorsäure enthalten sei.

Sulfocarbamid. Wenn Schwefelkohlenstoff mit einem grofsen Ueberschufs von Ammoniakgas in Berührung ist, so überzieht sich nach Laurent (1) innerhalb 24 Stunden der Boden des Gefäfses mit einem gelben Absatz, welcher unter der Loupe sich als ein Gemenge krystallinischer Nadeln und einer gelben amorphen Substanz zeigt. Dies Gemenge entwickelt bei dem Erhitzen Schwefelwasserstoff und mehrere andere Substanzen; in Wasser gelöst und zur Austreibung von Schwefelwasserstoff mit Salzsäure versetzt, färbt es sich mit Eisenchlorid blutroth. Laurent schliefst, der Schwefelkohlenstoff gebe mit Ammoniak geschwefeltes Carbamid, identisch mit Schwefelcyanwasserstoff, und Schwefelwasserstoff ($2\,CS_2 + NH_3 = C_2NS_2H + 2\,HS$), der Schwefelcyanwasserstoff mit Ammoniak Schwefelcyanammonium, und der Schwefelwasserstoff verbinde sich entweder mit dem Ammoniak oder mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak zu Hydrothiocarbon-Ammoniak (Ammoniumsulfocarbonat).

Metacetamid. Dumas, Malaguti und Leblanc (2) fanden, dafs metacetons. Aethyloxyd mit Ammoniakflüssigkeit in Berührung sich rasch in *Metacetamid* verwandelt. *Acetamid*, Acetamid. $C_4H_5NO_2$, erhielten sie in gleicher Weise aus dem Essigäther; es ist fest, weifs, krystallinisch, zerfliefslich, schmilzt bei 78° und giebt bei dem Erkalten schöne Krystalle; es Valeramid. siedet bei 221°. Auch *Valeramid* bildet sich auf dieselbe Weise wie das Butyramid (3). Sie fanden, dafs die Amide

(1) Ann. ch. phys. [3] XXII, 103; J. pr. Chem. XLIV, 162; Pharm. Centr. 1848, 116. — (2) Compt. rend. XXV, 656; Pharm. Centr. 1848, 121. — (3) Dessaignes und Chautard theilen mit, dafs bei Einwirkung von Valerianäther auf das 7- bis 8fache Volum concentrirter Ammoniakflüssigkeit während 4 Sommermonaten und bei öfterem Umschütteln der Aether verschwand, und dann durch Abdampfen bei gelinder Wärme Valeramid, $C_{10}H_{11}NO_2$, in grofsen, dünnen, glänzenden krystallinischen

der Säuren $C_nH_nO_4$ mit Kalium bei wenig erhöhter Temperatur unter Gasentwickelung Cyankalium geben. Sie machen darauf aufmerksam, dafs man ein solches Amid $C_nH_{n+1}O_2N$ als bestehend betrachten könne aus Cyanwasserstoff C_2NH und einem Alkohol $C_{n-2}H_nO_2$; aber es gelang nicht, in dem Acetamid z. B. die Präexistenz von Holzgeist darzuthun. Die Amide anderer Säuren, z. B. das Benzamid und das Cuminamid, geben mit Kalium bei ihrer Schmelztemperatur kein Cyankalium; dafs Liebig und Wöhler bei dem Benzamid die Bildung von Cyanür beobachteten, betrachten D. M. u. L. als auf einer secundären Zersetzung beruhend. — Später (1) theilten sie mit, dafs die Amidbildung bei Aethern, auf welche Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur langsam einwirkt, rasch statt findet, wenn man die Einwirkung in verschlossenen Röhren über 100° vor sich gehen läfst. Valeramid.

Nach Gerhardt (2) ist das aus Chlorkohlensäureäther mit Ammoniak entstehende Chlorcarbethamid, für dessen Zusammensetzung Malaguti's Untersuchung (3) $C_{10}H_6Cl_7N_2O_8$ ergeben hatte, nach allen Eigenschaften (nur die Zusammensetzung untersuchte er nicht) mit dem Chloracetamid identisch; auch ersteres habe die Zusammensetzung $C_4H_2Cl_3NO_2$. Malaguti's chlorcarbethamids. Ammoniak, für welches dieser $NH_4O, C_{10}H_9Cl_7N_2O_8$ gefunden hatte, ist nach Gerhardt $NH_4O, C_4Cl_3O_3$, chloressigs. Ammoniak. — Malaguti (4) gesteht zu, dafs das mittelst wässerigen Ammoniaks bereitete Chlorcarbethamid mit dem Chloracetamid identisch sei, aber nicht das mittelst gasförmigen Ammoniaks be- Chlorcarbethamid. Chloracetamid.

Blättern erhalten wurde. Das Valeramid ist nach ihnen im Wasser leicht löslich, schmilzt über 100° und sublimirt fast bei derselben Temperatur. Erst bei dem Kochen mit kaustischem Kali entwickelt es Ammoniak. (J. pharm. [3] XIII, 244; J. pr. Chem. XLV, 48; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 333.) — A. W. Hofmann erhielt das Valeramid auf dieselbe Art (Ann. Ch. Pharm. LXV, 56). — (1) Compt. rend. XXV, 734. — (2) Compt. rend. XXVII, 116; J. pharm. [3] XIV, 233; Pharm. Centr. 1848, 666. — (3) Vergl. Berzelius' Jahresber. XXVI, 760. — (4) Compt. rend. XXVII, 188; J. pharm. [3] XIV, 289; Pharm. Centr. 1848, 695.

reitete, dessen Formel indefs $C_{10}H_{4}Cl_{7}N_{3}O_{4}$ sein könne. Er giebt weiter an, gefunden zu haben, dafs auch das aus Chloroxaläther mit wässerigem Ammoniak bereitete und von ihm als Chloroxethamid bezeichnete Product nichts anders als Chloracetamid ist, und spricht die Ansicht aus, dafs, wenn auch alle zusammengesetzten Aether, deren Wasserstoff gänzlich durch Chlor ersetzt ist, mit wässerigem Ammoniak wahrscheinlich Chloracetamid bilden, doch einige von ihnen mit wasserfreiem Ammoniak andere Producte geben. — Gerhardt (1) fand nun auch für das mittelst wasserfreien Ammoniaks dargestellte Chlorcarbethamid dieselben Eigenschaften, wie für Chloracetamid.

Anisamid. Chloranisyl (S. 538) erhitzt sich nach Cahours (2) stark mit Ammoniakgas und liefert das aus Alkohol in schönen Prismen krystallisirende *Anisamid.* Dieses entsteht auch durch Behandlung von Anisäther mit Ammoniak. Seine Zusammensetzung ist $C_{16}H_{9}NO_{4}$.

Cuminamid. Nach Field (3) wird bei der Erhitzung einer zur Trockene abgedampften Auflösung von Cuminsäure in starker Ammoniakflüssigkeit Ammoniak entwickelt, Cuminsäure sublimirt, und zugleich ein anderer Theil des cumins. Ammoniaks unter Wasserausscheidung zersetzt, wobei sich ein weifser, krystallinischer, in Wasser schwierig löslicher Körper und dann ein farbloses, stark riechendes Oel (Cumonitryl; vergl. S. 595) bilden (nur die Erfahrung lehrt die Temperatur angemessen zu reguliren, so dafs der eine oder der andere der beiden letzteren Körper hervorgebracht wird). — Der weifse krystallinische Körper ist *Cuminamid*, $C_{20}H_{13}NO_{2} = NH_{4}O, C_{20}H_{11}O_{3} - 2\,HO$. Man kann auch das cumins. Ammoniak in einer starken zugeschmolzenen Glasröhre in einem Oelbad allmälig bis nahe zum

(1) Compt. rend. XXVII, 238; J. pharm. [3] XIV, 291; Pharm. Centr. 1848, 798. — (2) In der S. 363 angef. Abhandl. — (3) Chem. Soc. Mem. III, 404; Phil. Mag. [3] XXXI, 459; Ann. Ch. Pharm. LXV, 45; J. pr. Chem. XLIV, 136; Pharm. Centr. 1848, 151; J. pharm. [3] XIII, 225.

Siedepunkt des Oels erhitzen; nach dem Abkühlen ist die Masse fest und krystallinisch, unlöslich in kaltem Wasser und Ammoniak, sehr löslich in heifsem Wasser, aus welcher Lösung sie sich bei dem Erkalten krystallinisch abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser (welchem man etwas Ammoniak zusetzt, um etwa beigemengte Cuminsäure wegzunehmen) erhält man das Cuminamid in glänzenden, weifsen, tafelförmigen, dem Benzamid ähnlichen Krystallen, wenn es aus concentrirter Lösung sich rasch abscheidet; hingegen in langen undurchsichtigen Nadeln, wenn es aus verdünnter Lösung allmälig auskrystallisirt. Es ist in kaltem und warmem Alkohol nach jedem Verhältnifs löslich, und wird durch Mineralsäuren und starke Kalilösung nur schwierig bei langem Kochen nach Art der Amide überhaupt zersetzt. Cuminamid.

Aus nitrobenzoës. Ammoniak erhielt Field nach längerem Schmelzen eine in kaltem Wasser und Ammoniak unlösliche Substanz, welche aus der Lösung in heifsem Wasser in schönen gelben Nadeln krystallisirte, *Nitrobenzamid*, $C_{14}H_6(NO_4)NO_2$. Das Schmelzen mufs mit grofser Vorsicht vorgenommen werden, da das nitrobenzoës. Ammoniak bei dem Erhitzen leicht explodirt. — Eine Chlorbenzoësäure, von welcher es nicht gewifs war, ob sie HO, $C_{14}H_3Cl_2O_3$ oder HO, $C_{14}H_2Cl_3O_3$ war, gab in Ammoniaksalz verwandelt und dann dem Vorgehenden gemäfs behandelt, ein in kaltem Wasser und Ammoniak unlösliches, aus der heifsen wässerigen Lösung in langen Nadeln krystallisirendes Product; die eigens dargestellte Chlorbenzoësäure HO, $C_{14}H_4ClO_3$ aber schwärzte sich, als sie mit Ammoniak verbunden erhitzt wurde, unter Abscheidung von Kohle. Nitrobenzamid. Chlorbenzamid.

Ueber Chlorniceïnamid vergl. S. 530.

Nach Marignac (1) entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreie Phtalsäure ($C_{16}H_4O_6$) Pthalamid ($C_{16}H_5NO_4$). Laurent (2) giebt über diese Einwirkung Folgendes an. Löst man wasserfreie Pthalsäure in heifsem Al- Phtalamsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. XLII, 215; Berzelius' Jahresber. XXIII, 542. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 117; J. pr. Chem. XLV, 174.

Phtalamsäure. kohol und fügt dann Ammoniak zu, so setzen sich bei dem Erkalten kleine farblose, an jedem Ende durch zwei Flächen begrenzte Prismen ab, welche sehr leicht in Wasser löslich sind; werden sie in wenig Wasser gelöst, mit etwas Alkohol und dann mit Platinchlorid versetzt; so bildet sich sogleich ein Niederschlag von Platinsalmiak; die filtrirte Flüssigkeit mit einem Ueberschufs von Platinchlorid gekocht, giebt aufs Neue einen Niederschlag von Platinsalmiak. Die Krystalle sind nämlich das Ammoniaksalz einer neuen Säure, der *Phtalamsäure*, und haben die Zusammensetzung NH_4O, $C_{16}H_6NO_5$; durch Platinchlorid wird zuerst das Ammoniak und dann bei dem Kochen der Stickstoff der Säure gleichfalls als Ammoniak abgeschieden. Wird das phtalams. Ammoniak mit essigs. Bleioxyd gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit abgedampft, so krystallisirt saures phtals. Ammoniak; die Phtalamsäure, $C_{16}H_7NO_6$, nimmt also bei dem Abdampfen 2 HO auf. Bei Zusatz von concentrirter salpeters. Silberoxydlösung zu einer kochenden alkoholischen Lösung von phtalams. Ammoniak entsteht nach einigen Minuten eine Menge feiner Nadeln von phtalams. Silberoxyd, AgO, $C_{16}H_6NO_5$; diese werden durch kochendes Wasser unter Absatz glänzender Blättchen zerlegt, welche Laurent für Pthalimidsilberammonium, $C_{16}H_4N\left(\frac{Ag}{H_3}N\right)O_4$ hält. Bei Zusatz von salpeters. Silberoxyd zu einer kochenden alkoholischen Lösung von Phtalimid bildet sich kein Niederschlag, aber auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein solcher, welcher bald in Blättchen krystallinisch, bald pulverförmig ist; letztern hält Laurent für Phtalimidsilber, $C_{16}H_4NAgO_4$.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Hydramide. Die Versuche von Liebig und Wöhler über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak (vergl. Thialdin) veranlafsten Cahours (1), die Einwirkung des ersteren Körpers auf die von Gerhardt als Hydramide bezeichneten Verbindungen zu untersuchen. — Wird ein Strom von Schwefelwasserstoff durch eine alkoholische Lö-

(1) Compt. rend. XXV, 457; Pharm. Centr. 1847, 826.

sung von Hydrobenzamid geleitet, so trübt sich die Flüssigkeit bald, und wenn der Schwefelwasserstoff im Ueberschufs zugeleitet wird, tritt vollständige Zersetzung ein; Schwefel wird dabei nicht abgeschieden. Die Flüssigkeit wird in der Ruhe klar und enthält dann Schwefelammonium; der sich absetzende Niederschlag bildet nach dem Waschen mit Alkohol ein weifses mehliges Pulver, Laurent's Schwefelhydrobenzoyl [$C_{42}H_{18}N_2 + 8\,HS = 3(C_{14}H_6S_2) + 2\,NH_4S$]. — Ein gleiches Ansehen hat das auf dieselbe Art aus dem Cinnhydramid entstehende Product $C_{18}H_8S_2$ (Cahours nennt es *Thiocinnol*) und das aus dem Anishydramid entstehende Product $C_{16}H_8S_2O_2$ (*Thianisiol*). — Fownes' Furfuramid, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, giebt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff $C_{10}H_4S_2O_2$ als gelbliches Pulver, welches von Cahours in Beziehung auf die Analogie mit dem Furfurol ($C_{10}H_4O_4$) als *Thiofurfol* bezeichnet wird. — Salhydramid giebt in alkoholischer Auflösung mit Schwefelwasserstoff behandelt ein ähnliches Pulver, welches die Eisenoxydsalze violettroth färbt und sich mit Alkalien verbinden kann, wie Salicylwasserstoff (salicylige Säure), aber viel Schwefel in seiner Zusammensetzung enthält; Cahours glaubt, es sei letztere Verbindung, in welcher die Hälfte des Sauerstoffgehalts durch Schwefel ersetzt sei, $C_{14}H_6S_2O_2$. — Cahours erinnert daran, dafs, wie Laurent zeigte, das Schwefelhydrobenzoyl durch Einwirkung von Schwefelammonium auf eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl entstehen kann; er selbst überzeugte sich, dafs das Thiocinnol oder das Thianisiol sich bilden kann, wenn man Schwefelammonium auf eine alkoholische Lösung von Zimmtöl oder Anisylwasserstoff einwirken läfst. Bei ähnlicher Behandlung von Kümmelöl wurde ein schwefelhaltiges harzartiges Product erhalten, welches schwer zu reinigen war und dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $C_{20}H_{12}S_2$ entsprach.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Hydramide.

Frankland und Kolbe (1) betrachten die als Nitryle bezeichneten Körper als Cyanverbindungen (das Benzo-

Nitryle.

(1) In der S. 544 angeführten Abhandlung.

Nitryle. nitryl $C_{14}H_5N$ z. B. als Cyanphenyl $C_{12}H_5Cy$), in welchen das Cyan eben so wenig direct durch Reagentien nachzuweisen sei, als das Chlor in dem Chloräthyl z. B. Sie führen zur Begründung ihrer Ansicht an, dafs die Siedepunkte des Valeronitryls ($C_{10}H_9N$; 125°) und des Cyanamyls ($C_{12}H_{11}N$; 146°) um die Anzahl Grade verschieden sind, welche für mehrere analoge, in ihrer Zusammensetzung um C_2H_2 differirende, Körper gefunden wurde; und dafs Metacetonsäurehydrat und Cyanäthyl, Valeriansäurehydrat und Valeronitryl, Capronsäurehydrat nnd Cyanamyl, und Benzoësäurehydrat und Benzonitryl nahe dieselbe Siedepunktsdifferenz zeigen.

Acetonitryl. Zu derselben Ansicht gelangte Dumas. Dieser fand (1), dafs durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf krystallisirtes essigs. Ammoniak bei der Destillation eine Flüssigkeit übergeht, welche durch Digestion mit einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium und Rectification über festes Chlorcalcium und Magnesia rein erhalten wird; sie siedet bei 77° und ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Ihre Zusammensetzung ist C_4H_3N (*Acetonitryl;* essigs. Ammoniumoxyd — 4 At. Wasser); 1 Aeq. erfüllt im Dampfzustand 4 Vol.; nach ihren Reactionen läfst sie sich auch als Cyanmethyl (C_2H_3, C_2N) betrachten. Bei dem Kochen derselben mit Kalilösung entwickelt sich Ammoniak, und Essigsäure wird wieder gebildet; Chromsäure und kochende Salpetersäure bewirken mit jener neuen Verbindung keine Zersetzung. Kalium wirkt auf sie schon in der Kälte heftig und unter Wärmeentwickelung ein; es bildet sich Cyankalium und es entwickelt sich ein entzündbares Gasgemenge von Kohlenwasserstoff und freiem Wasserstoff. Dumas erinnert an das von Fehling entdeckte Benzonitryl, welches aus dem benzoës. Ammoniumoxyd gleichfalls durch Verlust von 4 At. Wasser entsteht; er giebt an, dafs sich letzteres gleichfalls bei Destillation von

(1) Compt. rend. XXV, 383; Pharm. Centr. 1847, 813.

benzoës. Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure bildet. Dumas hielt es für wahrscheinlich, dafs hiernach wohl allgemein aus den Ammoniumoxydverbindungen flüchtiger Säuren NH_4O, $C_nH_{n-1}O_3$ sich ätherartige Cyanverbindungen $C_{n-2}H_{n-1}O$, C_2N und aus diesen Alkohole $C_{n-2}H_nO_2$ darstellen lassen (n bedeutet immer eine gerade Zahl). — Dumas hat diese Untersuchungen gemeinsam mit Malaguti und Leblanc weiter verfolgt. Sie fanden zunächst (1), dafs das chloressigs. Ammoniumoxyd (NH_4O, $C_4Cl_3O_3$) in ganz analoger Weise eine Verbindung C_4Cl_3N *(Chloracetonitryl)* giebt, welche flüssig ist, das spec. Gew. 1,444 besitzt, bei 81° siedet und im Dampfzustand auf 4 Vol. condensirt ist; mit Kali regenerirt sie Chloressigsäure; sie entsteht auch bei Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Chloracetamid. Das butters. und das valerians. Ammoniumoxyd verlieren auf dieselbe Art 4 At. Wasser, und geben analoge Verbindungen, welche mit wässerigem Kali die ursprüngliche Säure wieder bilden und mit Kalium Cyankalium und ein Gemenge von Wasserstoff und einem um so leichter condensirbaren Kohlenwasserstoff geben, um je gröfser n in der Formel der angewandten Säure (diese allgemein $C_nH_nO_4$ geschrieben) ist. Sie machen darauf aufmerksam, dafs die Umwandlung des oxals. Ammoniumoxyds in Cyan und die des ameisens. Ammoniumoxyds in Cyanwasserstoff (beides durch Austreten von 4 At. Wasser) sich den vorstehend besprochenen Fällen ganz anschliefst. — Sodann (2) haben sie die Identität des Acetonitryls mit dem Cyanmethyl (vergl. S. 547) dargethan, und dafs die ätherartigen Cyanverbindungen C_nH_{n+1}, C_2N durch wasserhaltiges Kali nicht nach Art der andern Aetherarten unter Bildung eines Alkohols $C_nH_{n+2}O_2$ zersetzt werden, sondern unter Bildung einer Säure $C_{n+2}H_{n+2}O_4$ und Entwickelung von Ammoniak. Sie gaben noch an, dafs auch das Butyramid und das Benzamid durch wasserfreie Phos-

Chloracetonitryl.

(1) Compt. rend. XXV, 442; Pharm. Centr. 1847, 824. — (2) Compt. rend. XXV, 473; Pharm. Centr. 1847, 824.

phorsäure in dieselben Substanzen übergeführt werden, wie die entsprechenden Ammoniumoxydverbindungen, und dafs das Benzonitryl sich mit Kalium anders verhält, als die Nitryle der Säuren $C_nH_nO_4$, sofern sich dabei weder ein Cyanür bildet noch ein Gas entwickelt. — Weiter (1) haben sie die Bildung der entsprechenden Nitryle aus Acetamid, Metacetamid, Butyramid und Valeramid bei Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure dargethan. Das *Butyronitryl* (C_8H_7N) oder Cyanmetacetyl (C_6H_7, C_2N) ist eine ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, der etwas an Bittermandelöl erinnert, vom spec. Gewicht 0,795 bei 12°,5 und dem Siedepunkt 118°,5; mit Kalium giebt es Cyankalium, Wasserstoff und einen neuen Kohlenwasserstoff. Das *Valeronitryl* ($C_{10}H_9N$) oder Cyanbutyryl (C_8H_9, C_2N) ist identisch mit dem durch Schlieper mit dem erstern Namen bezeichneten Körper (vergl. auch die Zersetzung des Caseïns u. s. w. durch Schwefelsäure und zweifach-chroms. Kali); es verhält sich gegen Kalium wie das vorhergehende.

Butyronitryl und Valeronitryl.

Durch Destillation von essigs., butters. oder valerians. Ammoniak bilden sich nach A. W. Hofmann (2) die entsprechenden Nitryle nicht. Er erhielt aber Butyronitryl und Valeronitryl, indem er die Dämpfe von Butyramid und von Valeramid durch eine glühende, mit Kalk gefüllte Röhre leitete. Das Butyronitryl und das Valeronitryl geben, wie das Cumonitryl, mit Kalium Cyankalium. Die Bildung dieser Nitryle auf dem eben angegebenen Weg erfolgt nach Hofmann nur schwierig, und er hält die von Dumas angewandte Darstellung mittelst wasserfreier Phosphorsäure für vorzüglicher. — Auch Laurent und Chancel (3) haben gefunden, dafs bei dem Ueberleiten des Dampfs von Butyramid ($C_8H_9NO_2$) über dunkelrothglühenden caustischen Baryt eine farblose klare Flüssigkeit erhalten wird, welche *Butyronitryl*, C_8H_7N, ist. Sie glauben,

(1) Compt. rend. XXV, 656; Pharm. Centr. 1848, 121. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 55. — (3) Compt. rend. XXV, 884; J. pharm. [3] XIII, 464; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 332.

dafs diese Methode der Darstellung der Nitryle in manchen Fällen den andern vorzuziehen sei. Benzoës. Ammoniak auf diese Art behandelt gab nur Benzol.

Wird cumins. Ammoniak zum Schmelzen erhitzt (vgl. S. 588) und die geschmolzene Masse in lebhaftem Kochen erhalten, so destilliren nach Field (1) mit dem Wasser Tropfen eines schwach gelblichen Oels; geht von diesem Oel weniger über, so trennt man das übergegangene von dem wässerigen Destillat, setzt letzteres dem Rückstand in der Retorte zu, destillirt wieder, und wiederholt dieses Verfahren. Das erhaltene Oel wascht man zuerst mit Ammoniak, dann mit Salzsäure, dann mit Wasser, trocknet es mit Chlorcalcium und rectificirt es; das in der Mitte der Rectification übergehende zeigt mit Platindraht erhitzt den Siedepunkt 239° bei 758mm,5 Barometerstand; es ist *Cumonitryl*, $C_{20}H_{11}N = NH_4O, C_{20}H_{11}O_3 - 4HO$, eine farblose, das Licht stark brechende, stark und angenehm riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, welche etwas in Wasser, nach jedem Verhältnifs in Alkohol und Aether löslich ist, von dem spec. Gew. 0,765 bei 14°; ihr Dampf brennt mit heller Flamme, wobei sich viel Kohle absetzt. Starke Salpetersäure wirkt nur wenig darauf ein; nach dem Kochen mit derselben setzen sich nach einigen Tagen Krystalle von Cuminsäure ab. Bei dem Erhitzen mit Kalium färbt sich das Cumonitryl dunkler, und eine andere ölartige Verbindung bildet sich; die mit Wasser behandelte Masse gab bei der gewöhnlichen Prüfung auf Cyan einen reichlichen Niederschlag von Berlinerblau. Alkoholische Kalilösung wirkt nicht unmittelbar auf das Cumonitryl ein, aber nach 1 oder 2 Tagen erstarrte die Flüssigkeit bei dem Uebergiefsen zu einer krystallinischen Masse, einem Gemenge von Cuminamid und Cumonitryl. Cumonitryl.

Sättigt man, nach Cahours (2), eine alkoholische, mit etwas Ammoniak versetzte Lösung von Benzonitryl mit Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzonitryl.

(1) In der S. 588 angeführten Abhandlung. — (2) Compt. rend. XXVII, 239; J. pr. Chem. XLV, 354; Pharm. Centr. 1848, 780.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzonitryl.

Schwefelwasserstoff und vermischt dann die auf ¼ verdampfte gelbbraune Flüssigkeit mit Wasser, so scheiden sich schwefelgelbe Flocken ab, die aus der heifsen wässerigen Lösung in langen, atlasglänzenden Nadeln krystallisiren. Sie sind $C_{14}H_7NS_2$ oder Benzamid, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Behandelt man diesen Körper mit Quecksilberoxyd, so entsteht Wasser, Schwefelquecksilber und Benzonitryl; Kalium zersetzt ihn unter Bildung von Schwefel- und Cyankalium (1).

Anilidverbindungen.

Gerhardt zeigte 1846, dafs das Anilin sich dem Ammoniak auch insofern ähnlich verhält, als aus seinen Salzen Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnifs wie im Wasser austreten können, unter Bildung von Verbindungen, welche den Amidverbindungen analog sind und als Anilidverbindungen bezeichnet wurden. Untersuchungen über hierher gehörige Verbindungen sind während der Jahre 1847 und 1848 namentlich von Laurent und von ihm gemeinschaftlich mit Gerhardt veröffentlicht worden.

Chlorcyanilid.

Laurent (2) fand, dafs bei dem Zusammenbringen von gepulvertem festem Chlorcyan mit Anilin, etwas warmem Wasser und so viel Alkohol, als zur Auflösung des Anilins nöthig ist, sogleich weifses, in Wasser unlösliches, aus

(1) Cahours erörtert bei dieser Gelegenheit das Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu stickstoffhaltigen Körpern im Allgemeinen. — Manchmal giebt er, unter Abscheidung von Schwefel, Wasserstoff an den Körper ab (Alloxan, blauer Indigo). — Oder es findet Abscheidung von Schwefel, Austreten von Wasser und Aufnahme von Wasserstoff statt (Bildung der organischen Basen und Amidsäuren aus Schwefelwasserstoff und neutralen oder sauern Körpern, die durch Substitution von Untersalpetersäure an die Stelle von Wasserstoff entstanden). — Oder es findet Bildung von Wasser, Austreten eines Theils von Stickstoff in der Form von Schwefelammonium und Bildung von schwefelhaltigen organischen Basen statt (Thialdin). — Oder es tritt aller Stickstoff als Schwefelammonium aus und es entstehen neutrale schwefelhaltige Körper (Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Hydramide). — Oder endlich der Schwefelwasserstoff verbindet sich direct (mit den Nitrylen) zu den Amiden correspondirenden Körpern. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXII, 97; J. pr. Chem. XLIV, 157; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 118.

heifsem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisiren- Chlorcyanilid.
des *Chlorcyanilid* niederfällt. Seine Zusammensetzung ist $C_{30}H_{12}ClN_5$.

$$\underset{\text{Chlorcyan}}{C_6N_3Cl_3} + 4\,\underset{\text{Anilin}}{C_{12}H_7N} = \underset{\text{Chlorcyanilid}}{C_{30}H_{12}ClN_5} + 2\,\underset{\text{Salzs. Anilin}}{(C_{12}H_7N, HCl)}$$

Seine Bildung ist somit der das Chlorcyanamids entsprechend. Das Chlorcyanilid ist nicht ohne Zersetzung flüchtig; beim Erhitzen wird es flüssig und erstarrt bei dem Erkalten krystallinisch; stärker erhitzt verliert es allmälig bis zu 11,8 pC. Salzsäure, und wird dabei weniger flüssig, blasig, dann fest und von ähnlichem Aussehen wie getrocknetes Albumin. Den durchsichtigen grünlichen Rückstand hält Laurent für $C_{30}H_{11}N_5$ (die Bildung dieser Verbindung setzt das Weggehen von 12,2 pC. Salzsäure voraus). — Chlorcyanilid löst sich langsam in kochender Kalilauge, und Salpetersäure fällt dann einen weifsen, flockigen, in Ammoniak unlöslichen, in heifser verdünnter Salpetersäure löslichen Körper, welcher sich bei dem Erkalten letzterer Lösung gallertartig abscheidet; Laurent betrachtet diesen als $C_{30}H_{13}N_5O_2$ (die Analyse gab indefs für diese Formel 2 pC. Kohlenstoff zu wenig) und seine Bildung der des Ammelins aus dem Chlorcyanamid entsprechend.

Laurent giebt weiter an, dafs nach Versuchen von ihm und Delbos Fluorsiliciumgas durch Anilin (40,5 durch 59,5) absorbirt wird, unter Bildung einer weifsen, schwach gelblichen, Masse, welche mit Weingeist ausgekocht, ausgeprefst und bei 100° getrocknet durch langsame Erhitzung zu einer leichten weifsen Kruste sublimirt werden konnte. Es wurden in diesem Sublimat 39,5 pC. Kohlenstoff und 4,4 Wasserstoff gefunden; mit Bleioxyd gemengt, etwas befeuchtet und erwärmt, dann mit Salpetersäure befeuchtet und stark erhitzt brachte 1 des Sublimats eine Vermehrung des Gewichts des Bleioxyds um 0,422 hervor. Laurent hält dieses Sublimat für *Fluosilicanilid*, $C_{48}H_{33}N_4Fl_{11}Si_4O_6$, und seine Bildung durch die Wirkung des Wassers bei

Fluosilicanilid.

Fluosilicanilid. der Behandlung mit wässerigem Weingeist für bedingt, macht aber selbst darauf aufmerksam, dafs auch der noch nicht mit Weingeist behandelte (und nach ihm also noch nicht zu Fluosilicanilid umgewandelte) sublimirt. Das Fluosilicanilid löst sich wenig in kochendem Alkohol, und setzt sich aus dieser Lösung in kleinen sehr glänzenden Blättchen ab.

Laurent ergeht sich in dieser Abhandlung weiter in Betrachtungen über die Constitution und den chemischen Charakter dieser und ähnlicher Verbindungen, und in Vorschlägen für die Nomenclatur derselben.

Untersuchungen, welche Gerhardt und Laurent (1) gemeinschaftlich über die Anilidverbindungen ausführten, ergaben folgende Resultate.

Oxanilid. Das dem Oxamid entsprechende Oxanilid (2) war bereits durch Gerhardt dargestellt worden. L. und G. suchten auch die der Oxaminsäure entsprechende Verbindung darzustellen, die *Oxanilsäure*. Letztere erhält man leicht, wenn man Anilin mit einem grofsen Ueberschufs von Oxalsäure schmilzt und während 8 bis 10 Minuten stark erhitzt; man kocht mit Wasser und filtrirt; aus dem Filtrat setzen sich gefärbte Krystalle von oxanils. Anilin ab, während Oxanilid auf dem Filter bleibt (die Mutterlauge enthält überschüssige Oxalsäure, eine gewisse Menge Oxanilsäure oder oxanils. Anilin und etwas Formanilid). Die zuerst sich absetzenden Krystalle sind braun gefärbt, und behalten diese Färbung selbst wenn sie 2- bis 3mal umkrystallisirt sind; um daraus reine Oxanilsäure darzustellen, kocht man sie mit Barytwasser, läfst erkalten, wascht den entstandenen

(Marginal: Oxanilsäure.)

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 163; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 15; im Ausz. Compt. rend. XXVII, 13. 165; Instit. 1848, 221; J. pharm. [3] XIV, 130; Pharm. Centr. 1849, 65. 81. — (2) Die zur Darstellung der Nitryle benutzte Methode (S. 594) hat A. W. Hofmann auch auf die Anilinsalze und das Anilin angewandt; von den hier erlangten Resultaten theilt er zunächst nur mit, dafs das Oxanilid auf diese Art einen Körper liefert, welcher als ein mit dem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_4$ gepaartes Cyan angesehen werden mufs. (Ann. Ch. Pharm. LXV, 56.)

oxanils. Baryt mit kaltem Wasser und zersetzt ihn bei der Siedhitze mit einer genau zureichenden (ja nicht überschüssigen) Menge verdünnter Schwefelsäure, wo aus dem Filtrat bei dem Concentriren sich schöne Blätter von Oxanilsäure absetzen. Man kann auch die Krystalle von oxanils. Anilin in Ammoniak lösen, die Lösung in der Kälte mit Chlorbaryum zersetzen, und dann wie angegeben verfahren, oder oxanils. Kalk darstellen (durch Zusatz von Chlorcalcium zum Ammoniaksalz, Kochen und Krystallisirenlassen) und diesen durch Schwefelsäure, welcher Alkohol zugemischt ist, zersetzen. Man kann die Oxanilsäure nicht durch Fällung des Ammoniaksalzes mittelst einer Säure rein erhalten, weil sie dann immer etwas Ammoniak zurückhält. — Die krystallisirte Oxanilsäure ist $C_{16}H_7NO_6$ (= $C_{12}H_7N$, $HO, C_2O_3 + HO, C_2O_3 - 2\,HO$, zweifach-oxals. Anilin — 2 HO); sie ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, die Lösung röthet stark Lackmus; die wässerige Lösung zersetzt sich nicht bei dem Kochen; concentrirte wässerige Kalilösung zersetzt die Säure nach und nach bei dem Kochen unter Freiwerden von Anilin (das Ammoniak bringt diese Einwirkung nicht hervor); Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure bewirken bei dem Kochen mit der Säure das Freiwerden von Oxalsäure und die Bildung eines Anilinsalzes; erhitzt entwickelt die Oxanilsäure Wasser und ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, während zugleich ganz reines Oxanilid sich bildet ($C_{16}H_7NO_6 = HO + CO + CO_2 + C_{14}H_6NO_2$). — Die oxanils. Salze sind mit den isatins. isomer; sie sind farblos; sie entwickeln, wie die isatins., bei dem Erhitzen mit Kalihydrat Anilin, und theilweise tritt dies schon ein bei dem Kochen derselben mit wässerigem Kali oder concentrirten Säuren. — *Einfach-oxanils. Ammoniak*, NH_4O, $C_{16}H_6NO_5$, wird leicht in schönen Blättern erhalten, welche der Oxanilsäure ähnlich aussehen, in kaltem Wasser oder Alkohol wenig, in heifsem Wasser oder Alkohol sehr löslich sind; wird dieses Salz durch Salzsäure gefällt und umkrystal-

Oxanilsäure.

Oxanilsäure. lisirt, so erhält man in kaltem Wasser wenig lösliche Flittern von *zweifach-oxanils. Ammoniak*, $NH_4O, HO, 2C_{16}H_6NO_5$ (1). Beide Ammoniaksalze zersetzen sich bei dem Erhitzen (das einfach-saure bei etwa 190°) unter Entwickelung von Ammoniak, dann eines Gemenges von Kohlensäure und Kohlenoxyd so wie von etwas Anilin, und lassen einen Rückstand von Oxanilid. — *Zweifach-oxanils. Anilin*, $C_{12}H_7N, 2HO, 2C_{16}H_6NO_5$, auf die oben angegebene Art dargestellt, wird erst nach wiederholtem Umkrystallisiren farblos und in gewundenen und verfilzten, nicht glänzenden Nadeln erhalten, welche in kaltem Wasser wenig, in heifsem sehr löslich sind und eine sehr saure Lösung geben; Zusatz von Salzsäure fällt nicht die Oxanilsäure, sondern immer krystallisirt wieder dieses saure Salz aus der Flüssigkeit; es zersetzt sich bei dem Erhitzen und giebt dabei Anilin und die Zersetzungsproducte der Oxanilsäure. — Aus oxanils. Ammoniak wird durch salpeters. Silberoxyd *oxanils. Silberoxyd* (der krystallinische weifse Niederschlag ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in vielem heifsem Wasser löslich, und aus dieser Lösung krystallisirt das Salz bei dem Erkalten in Blättern von unbestimmter Form), durch Chlorcalcium *oxanils. Kalk* (bei Anwendung nicht allzu verdünnter Lösungen; der Niederschlag krystallisirt bei dem Abkühlen einer kochend gesättigten Lösung in Büscheln), durch Chlorbaryum *oxanils. Baryt* (der Niederschlag krystallisirt auf dieselbe Art in glänzenden Blättchen, welche unter dem

(1) Laurent und Gerhardt finden in ihrer Abhandlung hier eine Gelegenheit, ihre schon früher ausgesprochene Ansicht zu wiederholen, dafs bei der Einführung der Begriffe „einbasische und zweibasische Säuren" bestimmte Kennzeichen dieser Säuren nicht aufgestellt worden seien. Sie selbst betrachten als solche, dafs einbasische Säuren Amidsäuren und Aethersäuren nicht bilden, nicht zu Anhydriden (Säuren im s. g. wasserfreien Zustand) werden können, und nur neutrale Amide und Aether geben, und zwar solche Aether, von deren Dampf 1 Vol. die Elemente von 1 Vol. Alkoholdampf in sich enthält; dafs hingegen die zweibasischen Säuren aufser den neutralen Aethern und Amiden auch Aethersäuren und Amidsäuren bilden und Anhydride geben können, und dafs 1 Vol. des Dampfes ihrer Aether die Elemente von 2 Vol. Alkoholdampf in sich enthält.

Mikroscop als Rhomben erscheinen) gefällt; alle drei Salze (das Kalksalz scharf getrocknet) sind nach der Formel MeO, $C_{16}H_6NO_8$ zusammengesetzt.

Laurent und Gerhardt glauben, dafs die von Wöhler und Liebig bei der Untersuchung der Harnsäure erhaltene Oxalursäure den Amid- oder Anilidsäuren analog sei, insofern sie die Elemente von zweifach-oxals. Harnstoff — 2 HO in sich enthalte, und bei dem Kochen in Harnstoff und Oxalsäure zerfalle; der Harnstoff würde hiernach dem Ammoniak und dem Anilin sich ähnlich verhalten können, und die aus ihm entstehenden, den Amid- oder Anilidverbindungen analogen Verbindungen liefsen sich als Uridverbindungen bezeichnen; von der Parabansäure, welcher sie an und für sich den Charakter einer Säure absprechen, glauben sie, dafs sie zu der Oxalursäure (in welche sie sich durch Aufnahme von Wasser verwandelt) sich verhalte wie das Camphorimid zu der Camphoramsäure. Eine Bestätigung dieser Ansicht finden sie in der raschen Bildung von *Oxaluranilid* durch Parabansäure. Fein gepulverte Parabansäure mit trockenem Anilin leicht erwärmt, bildete augenblicklich eine krystallinische Masse, ohne dafs sich Wasser entwickelte; das Product wurde mit kochendem Alkohol behandelt (um etwa der Einwirkung entgangenes Anilin oder Parabansäure wegzunehmen), in welchem das Oxaluranilid nur sehr schwer löslich ist; gewaschen und getrocknet bildet dieses ein weifses, schwach perlmutterglänzendes krystallinisches Pulver, welches sich unter dem Mikroscop als aus Nadeln bestehend zeigt, und die Zusammensetzung $C_{18}H_9N_3O_6$ ($= C_{12}H_7N + C_6H_2N_2O_6$, Anilin + Parabansäure) hat. Das Oxaluranilid bildet sich auch, wenn man Anilin zu einer kochenden Lösung von Parabansäure setzt, wo es sich nach einigen Secunden in krystallinischen Flocken abscheidet; es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in kochendem Wasser und fast unlöslich in kochendem Alkohol, schmilzt bei dem Erhitzen und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur unter Ausstofsung reizender Dämpfe, Oxaluranilid.



Oxaluranilid. in welchen man Blausäure erkennt; mit Kalihydrat schwach erwärmt entwickelt es Anilin und Ammoniak. In concentrirter Schwefelsäure vertheilt löst es sich leicht, und bei dem Erwärmen entwickelt die Mischung ohne sich zu schwärzen Kohlensäure und Kohlenoxyd; die rückständige Mischung giebt an feuchter Luft nach einiger Zeit Krystalle von zweifach-schwefels. Ammoniak, und die mit Wasser verdünnte Mutterlauge zeigt in Berührung mit Chromsäure die für die Sulfanilsäure charakteristische rothbraune Färbung.

$$\underset{\text{Oxaluranilid}}{C_{18}H_9N_3O_6} + 2(HO, SO_3) = \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2} + 2CO + 2CO_2 + \underset{\text{Sulfanilsäure}}{C_{12}H_7NS_2O_6}$$

$$C_2H_4N_2O_2 + 2HO = 2CO_2 + 2NH_3.$$

Succinanil u. Succinanilsäure. Ein Gemenge von Wasser, Bernsteinsäure und Anilin giebt leicht bernsteins. Anilin, welches in schönen, schwach rosenroth gefärbten, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln (schiefen rectangulären Prismen) krystallisirt. Erhitzt man gepulverte Bernsteinsäure in einem Kolben mit trockenem Anilin, so schmilzt das Gemenge allmälig, und Wasser und überschüssig zugesetztes Anilin entweichen. War die Masse etwa 8 bis 10 Minuten im Schmelzen erhalten, so erstarrt sie bei dem Erkalten vollständig zu kugelförmig gruppirten Nadeln. Man behandelt dieses Product mit vielem kochendem Wasser, welches den gröfseren Theil desselben auflöst und bei dem Erkalten in farblosen Blättchen, *Succinanil*, absetzt; der bei der Behandlung mit vielem kochendem Wasser ungelöst zurückbleibende Theil ist *Succinanilid*. — Das Succinanil krystallisirt man aus Alkohol um, und erhält es dann in Form langer verfilzter Nadeln; es ist $C_{20}H_9NO_4$ (=$C_{12}H_7N,HO,C_4H_2O_3+HO,C_4H_2O_3-4HO$, zweifach - bernsteins. Anilin — 4 HO) und steht zu dem Anilin in derselben Beziehung wie d'Arcet's *Bisuccinamid* (Succinimid) zu dem Ammoniak; es schmilzt bei 155°, ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; wässerige Kalilösung wirkt nicht auf es ein, mit festem Kalihydrat hingegen entwickelt es sogleich Anilin; es löst sich leicht in Salpetersäure und in Salzsäure; erhitzt

scheint es ohne Zersetzung zu sublimiren. Wässeriges kochendes Ammoniak löst es und verwandelt es dabei in *Succinanilsäure;* zur Darstellung der letztern löst man das Succinanil in verdünntem und kochendem Ammoniak, welchem etwas Alkohol zugesetzt ist, erhält das Kochen zum Verjagen des letztern und neutralisirt dann mit Salpetersäure. Bei dem Erkalten setzt sich die Succinanilsäure in länglichen Blättchen ab, welche man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt; ihre Zusammensetzung ist $C_{20}H_{11}NO_6$ (Succinanil + 2 HO); sie löst sich wenig in kaltem, mehr in heifsem Wasser (die Lösung röthet Lackmus), leicht in Alkohol und in Aether; sie schmilzt bei 157° und erstarrt krystallinisch; stärker erhitzt zersetzt sie sich in Wasser und sublimirendes Succinanil. Sie löst sich leicht in Kali (mit Kali geschmolzen entwickelt sie Anilin) und in Ammoniak; das succinanils. Ammoniak krystallisirt undeutlich, und löst sich leicht in Wasser, welche Lösung durch Chlorcalcium nicht gefällt, durch Chlorbaryum kaum getrübt wird (wenn die Flüssigkeiten verdünnt sind, erfolgt kein Niederschlag; der succinanils. Baryt löst sich leicht in heifsem Wasser), mit salpeters. Silberoxyd einen weifsen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von succinanils. Silberoxyd (AgO, $C_{20}H_{10}NO_5$), mit schwefels. Kupferoxyd einen hellblauen, mit schwefels. Eisenoxydul einen weifsgelben giebt. Aus den löslichen succinanils. Salzen fällen die Mineralsäuren krystallinische Succinanilsäure. — Das *Succinanilid* (S. 602) löst sich leicht in kochendem Alkohol und setzt sich daraus in kleinen Nadeln ab; es ist $C_{16}H_8NO_2$ (= $C_{12}H_7N$, HO, $C_4H_2O_3$ — 2 HO, einfach-bernsteins. Anilin — 2 HO), schmilzt erst gegen 220°, löst sich nicht in Wasser aber leicht in Alkohol und in Aether, und entwickelt bei dem Schmelzen mit Kali sogleich Anilin.

Succinanil u. Succinanilsäure. Succinanilid.

Wird ein Gemenge von Wasser, Anilin und Korksäure erwärmt, so findet keine Einwirkung statt. Schmilzt man ein Gemenge ungefähr gleicher Volume trockenen Anilins und geschmolzener Korksäure, so entwickelt sich Wasser

Suberanilid u. Suberanilsäure.

Suberanilid u. Suberanilsäure.

während die Säure sich löst. Man erhält das Gemenge während 10 Minuten bei einer dem Kochpunkt nahen Temperatur im Schmelzen, und giefst alsdann ein gleiches Volum Alkohol zu, welcher es sogleich löst; nach einigen Minuten gesteht die Flüssigkeit; man löst alles in kochendem Alkohol und läfst krystallisiren, wo sich perlmutterglänzende Schuppen von *Suberanilid* ausscheiden, welche Abscheidung man durch Zusatz von Wasser noch befördert; in der Flüssigkeit gelöst bleibt *Suberanilsäure.* Das Suberanilid zeigt unter dem Mikroscop Schuppen von rectangulärer Form; es ist in kaltem Alkohol wenig löslich, in Wasser unlöslich, in heifsem Alkohol und Aether leicht löslich; seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_{12}NO_2$ ($C_{12}H_7N$, HO, $C_8H_6O_3$ — 2 HO, korks. Anilin — 2 HO); es schmilzt bei 183°; es wird nicht angegriffen durch Ammoniak und kochende Kalilösung; mit festem Kalihydrat geschmolzen entwickelt es sogleich Anilin; destillirt giebt es ein Oel, welches bei dem Erkalten fest wird, unter Hinterlassung eines leichten Rückstands von Kohle. — Die *Suberanilsäure* ist in der oben besprochenen alkoholischen Auflösung enthalten; man dampft diese ab, und nach dem Verjagen des Alkohols scheidet sich ein bräunliches Oel ab, welches bei dem Erkalten fest wird. Zur Reinigung löst man dieses in kochendem wässerigem Ammoniak, und fällt aus der Lösung durch Salzsäure farblose Suberanilsäure (aus kochender ammoniakalischer Lösung wird sie so als ein schwach gefärbtes, bei dem Erkalten fest werdendes, Oel abgeschieden). Sie bildet Blättchen, welche selbst unter dem Mikroscop keine regelmäfsige Form zeigen; ihre Zusammensetzung ist $C_{28}H_{19}NO_6$ (= $C_{12}H_7N$, 2 HO, 2 $C_8H_6O_3$ — 2 HO, zweifach-korks. Anilin — 2 HO); sie schmilzt bei 128° und erstarrt krystallinisch, löst sich in kaltem Wasser gar nicht, in heifsem wenig (zu sauer reagirender Lösung), in Aether leicht; mit schmelzendem Kalihydrat entwickelt sie Anilin; bei der trockenen Destillation giebt sie eine dicke ölige Substanz, welche bei dem Erkalten theilweise fest wird und

worin Anilin enthalten ist (bei dem Behandeln dieser Substanz mit Aether läfst dieser ein weifses Pulver, wahrscheinlich *Suberanil*, ungelöst zurück, welches in vielem kochendem Alkohol oder Aether sich löst und aus der Lösung krystallinisch ausscheidet, in kochender Kali- oder Ammoniaklösung unlöslich ist, und mit schmelzendem Kalihydrat Anilin entwickelt), und einen reichlichen Rückstand von Kohle. Die Suberanilsäure bildet mit Ammoniak ein Salz, welches in kleinen, in Wasser ziemlich löslichen Körnern krystallisirt, und dessen wässerige Lösung durch Chlorkalk nicht gefärbt wird; diese Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen, in Wasser unlöslichen, am Licht sich violett färbenden Niederschlag von suberanils. Silberoxyd (AgO, $C_{28}H_{18}NO_5$), mit Chlorcalcium, Chlorbaryum und Bleisalzen einen weifsen, mit Kupferoxydsalzen einen hellblauen, und mit schwefels. Eisenoxydul einen weifsgelben Niederschlag. Suberanilid u. Suberanilsäure.

Trockenes Anilin verhält sich zu Phtalsäure wie Ammoniak. Schmilzt man ein Gemenge von Phtalsäure und Anilin, so erstarrt die Masse bei dem Erkalten; man pulvert sie und behandelt sie zur Reinigung mit kochendem Alkohol, wobei *Phtalanil* (welches dem Phtalimid entspricht) als krystallinisches Pulver zurückbleibt; weiter noch kann man dieses reinigen, indem man es destillirt und das Destillat in kochendem Alkohol löst, aus welchem das Phtalanil in schönen Nadeln krystallisirt. Es ist $C_{28}H_9NO_4$ ($= C_{12}H_7N, 2HO, C_{16}H_4O_6 - 4HO$, saures phtals. Anilin $- 4HO$), schmilzt bei 203°, und sublimirt schon vor dem Schmelzen zu schönen Nadeln. Es löst sich nicht in Wasser und giebt mit schmelzendem Kalihydrat Anilin. Kocht man es mit wässerigem Ammoniak, welchem Alkohol zugesetzt ist, läfst noch einige Minuten nach vollendeter Auflösung sieden, und neutralisirt die noch heifse Flüssigkeit mit Salpetersäure, so scheidet sich beim Erkalten *Phtalanilsäure* in Blättchen ab; diese ist $C_{28}H_{11}NO_6$ (Phtalanil + 2 HO), wenig löslich in kaltem, löslicher in heifsem Wasser (die Phtalanil und Phtalanilsäure.

Lösung röthet Lackmus), leicht löslich in Alkohol und in Aether; sie schmilzt bei 192°, aber schon bei dieser Temperatur sublimirt daraus Phtalanil; mit Ammoniak neutralisirt fällt sie salpeters. Silberoxyd und essigs. Bleioxyd weifs, Chlorcalcium und salpeters. Baryt nicht; mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt sie Anilin.

Camphoranil und Camphoranilsäure. Wird Anilin mit s. g. wasserfreier Camphersäure zusammengebracht, so scheint keine Verbindung vor sich zu gehen. Bei dem Erhitzen entsteht ein Product, welches bei dem Erkalten glasig bleibt und in Alkohol sehr löslich ist; man behandelt es mit heifsem wässerigem Ammoniak, welches *Camphoranilsäure* löst und *Camphoranil* zurückläfst. — Letzteres (welches dem Camphorimid entspricht) krystallisirt aus der ätherischen Lösung in Nadeln, welche ohne Zersetzung verflüchtigt werden zu können scheinen, es ist $C_{32}H_{19}NO_4$ ($= C_{12}H_7N, 2HO, 2C_{10}H_7O_3 - 4HO$, saures camphers. Anilin — 4 HO), schmilzt bei 116°, ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether; aus der Lösung in vielem mit etwas Alkohol versetztem Wasser krystallisirt es in oft 1 Zoll langen glänzenden Nadeln; seine Lösung in alkoholhaltigem Wasser, dem etwas Ammoniak zugesetzt war, giebt mit salpeters. Silberoxyd einen krystallinischen Niederschlag, wahrscheinlich von Camphoranil-Silberoxyd; Kalilösung verändert es nicht, mit schmelzendem Kalihydrat entwickelt es Anilin. Concentrirte Ammoniakflüssigkeit, die mit etwas Alkohol versetzt ist, greift es bei dem Kochen an, und die Flüssigkeit setzt dann Nadeln von camphoranils. Ammoniak ab. — Die wie oben angegeben erhaltene ammoniakalische Lösung der *Camphoranilsäure* liefert bei dem Erkalten nadelförmige Krystalle; die Lösung derselben in Wasser konnte nicht zur gehörigen Krystallisation gebracht werden, wefshalb durch Salpetersäure die Camphoranilsäure flockig niedergeschlagen wurde; diese Flocken wurden bei dem Waschen mit kochendem Wasser zu einer weichen harzartigen Masse, und diese gab mit Ammoniak und

Alkohol behandelt eine Lösung, welche nicht krystallisirte, und aus welcher nach dem Abdampfen zur Syrupdicke und Zusatz von Wasser sich ein Theil der Säure ausschied. Die harzartige Camphoranilsäure erweicht bei dem Kochen mit Wasser, schmilzt dann, und wird nach langem Kochen fest, unter Annahme krystallinischer Structur; Wasser, welchem sehr wenig Alkohol zugesetzt ist, löst in der Hitze etwas Camphoranilsäure, welche bei dem Erkalten in weifsen Nadeln (bei Zusatz von zuviel Alkohol im öligen Zustand) sich abscheidet. Die Camphoranilsäure zeigt sich also in zwei Zuständen, in dem harzartigen und in dem krystallisirten; in beiden ist ihre Zusammensetzung $C_{32}H_{21}NO_6$ (Camphoranil + 2 HO). Bei dem Erhitzen zerfällt sie in Anilin ($C_{12}H_7N$) und s. g. wasserfreie Camphorsäure ($2 C_{10}H_7O_3$); bei dem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich Kohlenoxyd, bei dem Schmelzen mit Kalihydrat Anilin. Das camphoranils. Ammoniak scheint gleichfalls in zwei verschiedenen Zuständen, unkrystallisirbar und krystallisirbar, zu existiren; seine Lösung giebt mit salpeters. Silberoxyd einen weifsen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag von camphoranils. Silberoxyd ($AgO, C_{32}H_{20}NO_5$), mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum keine Fällung. **Camphoranil und Camphoranilsäure.**

Die der Camphoranilsäure analogen Säuren enthalten die Elemente von Anilin und s. g. wasserfreier Säure, die Camphoranilsäure zersetzt sich diesem gemäfs bei der Erhitzung. Fritzsche's Anthranilsäure zerfällt bei rascher Erhitzung in Anilin und Kohlensäure ($C_{14}H_7NO_4 = C_{12}H_7N + 2 CO_2$), und Laurent und Gerhardt betrachten sie defshalb als den hier besprochenen Säuren analog, als *Carbanilsäure*. **Carbanilsäure oder Anthranilsäure.**

A. W. Hofmann und Laurent (1) hatten schon früher das *Sulfocarbanilid* ($C_{13}H_6NS$) durch directe Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Anilin dargestellt, wobei sich **Sulfocarbanilid.**

(1) In der S. 596 angeführten Abhandlung.

Sulfo-carbanilid.

Schwefelwasserstoff entwickelt ($C_{12}H_7N + CS_2 = C_{13}H_6NS + HS$). Laurent und Gerhardt erhielten diesen Körper auch durch Destillation eines Gemenges von Anilin, Schwefelcyankalium und Schwefelsäure, wo Sulfocarbanilid übergeht und schwefels. Ammoniak sich bildet (die Schwefelsäure setzt zunächst Schwefelcyanwasserstoff in Freiheit; $C_2NS_2H + 2\,C_{12}H_7N = 2\,C_{13}H_6NS + NH_3$); das Destillat wird zur Reinigung aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Wird eine wässerige Lösung von Schwefelcyanwasserstoff und Anilin bis zu Syrupconsistenz abgedampft und mit kochendem Alkohol hehandelt, so setzen sich bei dem Erkalten kleine in Wasser unlösliche Nadeln ab, welche in zu geringer Menge erhalten wurden, als dafs sie genauer hätten untersucht werden können; erhitzt geben sie viel Ammoniak und ein festwerdendes Oel (Sulfocarbanilid) unter Zurücklassung von wenig Kohle. — Eine Mischung von Anilin und Alkohol löst Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure in der Wärme nicht auf; wenn aber trockenes Anilin mit dieser Säure erhitzt wird, so schmilzt die ganze Masse und gesteht dann bei dem Erkalten krystallinisch. Das Product ist unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol oder Aether; es ist ein Gemenge von Schwefel und einer eigenthümlichen, schwer zu reinigenden Substanz. Durch Kochen mit schwach alkalischem Wasser, Filtriren und Neutralisiren mit Salzsäure wird letztere, nicht ganz frei von einer Beimengung von Schwefel, abgeschieden, und kann durch Erkalten einer Lösung in kochendem Alkohol in Flittern krystallisirt erhalten werden; auch in Aether ist diese, nicht näher untersuchte, Substanz löslich.

Laurent und Gerhardt schliefsen ihre Untersuchung mit allgemeinen Betrachtungen über die Entstehung und die Eigenschaften der Anilidverbindungen, deren Zusammensetzung sie als eine neue Stütze der von Gerhardt aufgestellten Ansicht (1) über das Sättigungsvermögen

(1) Der Begriff „gepaarte Verbindungen" ist in die Wissenschaft durch die Erkenntnifs eingeführt worden, dafs bei der Verbindung zweier

gepaarter Verbindungen betrachten, und mit einer vergleichenden Uebersicht der entsprechenden Anilide, Amide und Aether.

Anilin erhitzt sich mit Chlorcinnamyl (S. 535) stark, und liefert eine leicht schmelzbare, flüchtige, aus Alkohol Cinnanilid.

Substanzen die chemischen Eigenschaften derselben sich nicht immer gegenseitig aufheben, sondern dafs der chemische Charakter der einen noch in der Verbindung hervortreten kann. Laurent und Gerhardt glauben, dafs dieser Begriff nur nach ihrer Auffassung ein bestimmter und unzweideutiger sei, und diese Auffassung geht dahin, gepaarte Verbindungen seien diejenigen, welche entstehen durch directe Vereinigung zweier Substanzen unter Ausscheidung der Elemente des Wassers, und welche diese beiden Substanzen wieder hervorbringen können, wenn die Elemente des Wassers wieder fixirt werden; solche Verbindungen seien die Amide, die Anilide und die Aetherarten. Diese Definition umfafst indefs nicht den Begriff so, wie ihn die Wissenschaft auffafst, sondern sie ist lediglich eine Formulirung des Vorgangs der Bildung oder Zersetzung vieler gepaarter Verbindungen. Die Eigenschaften der neu entstehenden Verbindungen suchen Laurent und Gerhardt folgendermafsen durch eine allgemeine Formel auszudrücken. Das Sättigungsvermögen oder die Basicität (d. h. die Anzahl Aequiv. Basis, welche 1 Aequiv. der Verbindung sättigt), B, der eben genannten Verbindungen sei ausgedrückt — wenn b und b′ die Basicität der beiden Substanzen vor der Verbindung, 0 die Basicität eines neutralen Körpers, 1, 2, 3 die einer ein-, zwei-, dreibasischen Säure bedeutet — durch $B = b + b' - 1$, welcher Ausdruck besage, dafs eine einbasische Säure nur neutrale Aetherarten, Amide und Anilide gebe, die zweibasischen Säuren hingegen einbasische Aether-, Amid- und Anilidsäuren. — Strecker (Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 47; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 85) suchte zu zeigen, dafs Laurent und Gerhardt's Definition der gepaarten Verbindungen nicht einmal alle die umfasse, welche diese Chemiker selbst als gepaarte betrachten, und dafs sie auch solche Körper einschliefse, welche sie nicht als gepaarte betrachten. Ferner, dafs für mehrere gepaarte Verbindungen, zu deren Bildung sich mehrere Aequiv. einer Substanz mit Einem einer andern vereinigen, die oben angegebene Formel, wenn unmittelbar angewandt, unrichtige Resultate giebt, und mit der Erfahrung übereinstimmende Resultate nur dann, wenn man sich die gepaarte Verbindung nicht auf einmal, sondern successive gebildet denkt (indem mit dem 1 Aequiv. der einen Substanz 1 Aequiv. der andern, mit der entstehenden Verbindung wieder 1 Aequiv. der letztern u. s. f. sich vereinigt); dafs aber bei mehreren Verbindungen, für welche die Annahme einer solchen successiven Bildung unzulässig ist (Phtalanil, Succinimid u. a.), die berechnete Basicität mit der Erfahrung nicht übereinstimme. Er selbst schlug als Ausdruck der Basicität B einer gepaarten Verbindung die Formel

in Nadeln krystallisirbare Substanz, die nach Cahours (1) *Cinnanilid* $= C_{30}H_{13}NO_2$ ist. Es zersetzt sich bei der Destillation mit Kalihydrat zu Zimmtsäure und Anilin. — Das

Cumanilid. *Cumanilid* stellte Cahours, wie das vorhergehende, durch Zusammenbringen von Chlorcumyl (S. 534) mit Anilin dar; es bildet lange, der Benzoësäure ähnliche, in Alkohol schwerlösliche Nadeln, und ist $C_{20}H_{17}NO_2$. — *Anisanilid*, $C_{28}H_{13}NO_4$,

Anisanilid. wurde von Cahours aus Chloranisyl (S. 538) und Anilin in sublimirbaren, weifsen, glänzenden Nadeln erhalten.

Amidartige Verbindungen des Naphthalidams. Die vorhergehenden Untersuchungen dienen zur Bestätigung dafür, dafs das Anilin dem Ammoniak analog Verbindungen bilden kann, welche man als aus Anilinsalzen durch Ausscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser entstanden betrachten kann. Delbos (2) hat angegeben, dafs auch das Naphtalidam entsprechende Verbindungen bilden kann. —

Naphthalidam-Carbamid. Wird neutrales oxals. Naphtalidam der trocknen Destillation unterworfen, so schmilzt es unter Verlust von Krystallisationswasser, und fast zugleich beginnt eine Zersetzung, indem die geschmolzene Masse sich aufbläht und Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure entweichen; bei verstärkter Hitze destillirt ein Gemenge von Naphtalidam und einer neuen Verbindung, *Naphtalidam-Carbamid*. Rein wird diese erhalten, wenn man das Destillat

$B = b + b' - \frac{n}{2}$ vor, wo n die Anzahl der bei Bildung der Verbindung austretenden Wasseratome bedeutet, und führte für die Gültigkeit dieser Formel viele Beispiele an. — Gerhardt (in seinen und Laurent's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 76) hat hierauf zu zeigen gesucht, wie die Folgerungen aus seiner Definition der gepaarten Verbindungen durch die Erfahrung nicht immer oder nur theilweise bestätigt zu werden brauchen, dafs ferner Verbindungen, für welche seine Formulirung nicht passe (wie z. B. die Mandelsäure), auch nicht als gepaarte in seinem Sinn betrachtet werden dürfen, und dafs das von Strecker aufgestellte Basicitätsgesetz in seinen Resultaten ganz mit dem Gerhardt'schen (letzteres in der von Strecker hervorgehobenen Weise angewandt) übereinstimme (er spricht nicht von den Fällen, von welchen Strecker hervorgehoben hatte, dafs diese Art der Anwendung für sie unzulässig sei). — (1) In der S. 868 angeführten Abhandlung. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXI, 68; Compt. rend. XXIV, 1091; J. pharm. [3] XII, 237; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 370; J. pr. Chem. XLII, 244; Pharm. Centr. 1847, 637.

anhaltend mit Alkohol kocht, wo sie ungelöst zurückbleibt. (Noch besser ist es, zweifach-oxals. Naphtalidam bis zum gänzlichen Schmelzen zu erhitzen, und dann wie eben angegeben zu reinigen.) Das Naphtalidam-Carbamid ist ein leichter weifser Körper, welcher am Licht bald roth wird; es destillirt über 300° unter theilweiser Zersetzung und Verkohlung; es ist unlöslich in Wasser und sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, aus welcher Lösung es sich bei dem Erkalten als ein weifses, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver absetzt. Seine Zusammensetzung ist $C_{21}H_8NO$, seine Entstehung ausgedrückt durch die Formel $C_{20}H_9N, HO, C_2O_3 = C_{21}H_8NO + 2HO + CO$ (die Bildung von Kohlensäure ist eine secundäre). Eine alkoholische Kalilösung löst es ohne Zersetzung, und Wasser schlägt es aus dieser Lösung wieder nieder; verdünnte Säuren wirken nicht auf es ein. — Bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine Lösung von Naphtalidam in absolutem Alkohol bekleiden sich nach einem oder zwei Tagen die Wandungen des Gefäfses mit dendritenförmigen krystallinischen Aggregaten einer weifsen Substanz; einige Tage später schwärzt sich das Gemenge, und die Mutterlauge enthält dann schwefelwasserstoffs. Naphtalidam. Bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen von Naphtalidam und Schwefelkohlenstoff in absolutem Alkohol setzt sich die krystallinische Verbindung in glänzenden farblosen Nadeln ab, welche man durch Waschen mit heifsem Alkohol reinigt. Delbos betrachtet sie als zusammengesetzt nach der Formel $C_{21}H_8NS$, und bezeichnet sie als *Schwefel-Naphtalidam-Carbamid* (seine Analyse stimmt indefs nicht ganz mit der Formel überein); für ihre Entstehung giebt er das Schema $C_{20}H_9N + CS_2 = C_{21}H_8NS + HS$. Sie ist unlöslich in Wasser und in Alkohol, wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, und zersetzt sich be dem Erhitzen; mit alkoholischer Kalilösung gekocht wird sie zu Naphtalidam-Carbamid.

Naphthalidam-Carbamid.

Schwefel-Naphthalidam-Carbamid.

Organische Basen. Nicotin.

Schloesing (1) hält folgende Methode zur Darstellung des Nicotins für die beste. Das wässerige, bis zur Extractdicke concentrirte Decoct des Tabaks wird, noch heifs, mit dem doppelten Vol. Alkohol geschüttelt, die in der Ruhe sich abscheidende obere, dünnflüssigere Schicht von der unteren, zum grofsen Theil aus äpfelsaurem Kalk bestehenden durch Decantiren getrennt, der Weingeist abdestillirt und der syrupartige Rückstand von Neuem in gleicher Weise mit Alkohol behandelt. Der alles Nicotin enthaltende, vom Weingeist befreite Auszug wird, noch etwas warm, mit concentrirter Kalilauge und nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt, welcher das Nicotin nebst gelbfärbenden Materien aufnimmt. Aus der ätherischen Lösung fällt man das Nicotin durch gepulverte Oxalsäure als oxalsaures, eine syrupartige Masse bildendes Salz, das man, nach wiederholtem Waschen mit Aether, zuerst mit Kalilauge, dann mit Aether schüttelt und letzteren im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wird dann durch tagelanges Erwärmen in einem Strom von trocknem Wasserstoffgas auf 140° von allem Aether, Wasser und Ammoniak befreit und zuletzt bei 180° destillirt, wo das Nicotin farblos und rein übergeht.

S. hat auch den Nicotingehalt mehrerer französischen und amerikanischen Tabaksorten ausgemittelt. Es enthalten nach ihm 100 Th. trockner entrippter Tabak aus :

	Nicotin		Nicotin
dem Dep. Lot . . .	7,96	dem Elsafs	3,21
„ Lot-et-Garonne .	7,34	Virginien	6,87
„ Nord	6,58	Kentucky	6,09
„ Ille-et-Vilaine .	6,29	Maryland	2,29
„ Pas-de-Calais .	4,94	Havannah weniger als	2,0

Trockner Schnupftabak enthält noch 2 pC. Nicotin; durchschnittlich sind im nicht getrockneten 33 pC. Wasser, was den Nicotingehalt auf 1,36 pC. herabdrückt. Die Tabaksblätter enthalten das Nicotin in Form eines Salzes,

(1) Ann. ch. phys. [3] XIX, 230; Pharm. Centr. 1847, 171.

denn ihre wässerigen Auszüge reagiren sauer und reiner Aether entzieht ihnen nur sehr wenig von der Base. Im Schnupftabak ist das Nicotin theils frei, theils als neutrales oder basisches (wahrscheinlich essigsaures) Salz vorhanden; das Ammoniak ist darin ebenfalls an eine Säure gebunden; beiden Salzen verdankt der Tabak seine reizende Wirkung auf die Nasenschleimhaut. — Die Methode, nach welcher S. das Nicotin im Tabak bestimmt, ist sehr einfach und nach seinen Versuchen auch zuverlässig. Nicotin.

In einem Aetherextractionsapparate, ähnlich den von Payen und Mohr (Lehrb. der pharm. Technik, S. 109) beschriebenen, mit etwa ⅛ Liter fassendem, tubulirtem Ballon, werden 10 Grm. Tabakspulver von bekanntem Feuchtigkeitsgehalte mit ammoniakhaltigem Aether erschöpft, das Ammoniak von dem Aether durch Kochen entfernt, der Aether in einer Schale an der Luft verdunstet und der gefärbte Rückstand, in welchem sich eine weiche harzartige Substanz abscheidet, mit Schwefelsäure von bekanntem Gehalt sorgfältig neutralisirt. Aus der Quantität A der verbrauchten Schwefelsäure (SO_3) berechnet man die Menge B des Nicotins ($C_{20}H_{14}N_2$) nach der Formel $40 : 162 = A : B$.

Das Nicotin ist von Schloesing und von Barral (1) mit gleichem Resultate, wie früher von Melsens analysirt worden. Sie stellen die Formel $C_{20}H_{14}N_2$ fest.

	Melsens	Schloesing	Barral	$C_{20}H_{14}N_2$
C	74,3	73,77 — 73,40	73,69	74,08
H	8,8	8,62 — 8,89	8,86	8,64
N	17,3	— —	17,04	17,28

Durch Bestimmung der Quantität Schwefelsäure, die zur völligen Neutralisation des Nicotins nothwendig ist, so wie der Menge von kohlens. Kalk und kohlens. Baryt, die aus einem mit Nicotin versetzten Kalk- oder Barytsalz durch Kohlensäure ausgefällt wird, erhielt S. Zahlen, welche

(1) Ann. ch. phys. [3] XX, 345; Compt. rend. XXIV, 818; J. pr. Chem. XLI, 466; Pharm. Centr. 1847, 622.

Nicotin. für die Formel $C_{20}H_{14}N_2$ sprechen; die Analyse des Platindoppelsalzes führte zur Formel $C_{10}H_7N$. Um diese Frage der Entscheidung näher zu bringen, hat Barral das spec. Gew. des Nicotindampfs bestimmt und dasselbe = 5,607 und 5,630 gefunden. Die Rechnung nach der nur 2 Vol. Dampf entsprechenden Formel $C_{10}H_7N$ giebt 5,578. B. hält es für entschieden, dafs das Aeq. des Nicotins, wie das des Ammoniaks und Anilins, 4 Vol. entspricht, also durch die Formel $C_{20}H_{14}N_2$ ausgedrückt wird.

Das Nicotin absorbirt aus der Luft die Feuchtigkeit so schnell, dafs es davon, nach Schloesing, in einem Tag $\frac{1}{10}$ seines Gewichts, nach Barral in 3 Wochen 177 pC. aufnimmt; in einer trocknen Atmosphäre giebt es dieselbe wieder völlig ab.

Das spec. Gew. des Nicotins ist, nach Barral, bei 4° = 1,033; bei 15° = 1,027; bei 30° = 1,018; bei 50° = 1,0006; bei 101°,5 = 0,9424. 100 Nicotin lösen bei 100° unter dunkelbrauner Färbung 10,58 Schwefel; Phosphor ist darin unlöslich. — Von Chlor wird es unter Bildung von Salzsäure und einer blutrothen, im Sonnenlicht farblos werdenden Flüssigkeit zersetzt, welche unter 8° in Nadeln krystallisirt und auf Wasserzusatz einen weifsen Körper abscheidet.

Nicotin und Platinchlorür. Trägt man, nach Raewsky (1), Nicotin nach und nach in eine lauwarme, saure Lösung von Platinchlorür, unter Umschütteln und Vermeidung zu starker Erhitzung, so scheidet sich eine orangegelbe, krystallinische Verbindung (a) ab. Die davon abgegossene Mutterlauge liefert beim Verdampfen eine in geraden Prismen anschiefsende rothe Verbindung (b). Diese letztere entsteht auch durch Auflösen der orangegelben in der Mutterlauge und Verdunsten im leeren Raum. — a) *Orangegelbes Nicotinplatinchlorür*, PtCl, $C_{10}H_7N$, 2 HCl. Es ist unlöslich in kaltem, löslich

(1) Ann. ch. phys. [3] XXV, 332; J. pr. Chem. XLVI, 470; im Ausz. Compt. rend. XXVII, 609; Pharm. Centr. 1849, 60. 329.

in heifsem Wasser, wie auch in Salz- und Salpetersäure und daraus wieder, ohne Aenderung der Zusammensetzung, krystallisirbar; aus Salzsäure setzt es sich in prachtvollen orangegelben rhombischen Prismen, aus Salpetersäure in kleinen gelben Krystallen ab. Beim Behandeln mit heifsem Wasser bleibt ein amorpher Rückstand, welcher ebenfalls, wie die von R. ausgeführte Analyse zeigte, nach obiger Formel zusammengesetzt ist. In Nicotin löst es sich völlig mit dunkelrother Farbe; die Lösung bildet durch Verdunstung eine zerfliefsliche, gallertartige, mit Wasser, Alkohol, Aether und Säuren mischbare Masse, die nicht krystallinisch wird. Mit Vitriolöl wird es weifs. — b) *Rothes Nicotinplatinchlorür*, PtCl, $C_{10}H_7N$, HCl. Es ist wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich und daraus in blafsgelben Schuppen sich absetzend, die mit der rothen Modification gleich zusammengesetzt sind. In Alkohol und Aether ist es unlöslich, in Salz- und Salpetersäure löslich, von letzterer in der Hitze zersetzbar. Vitriolöl färbt es braun. Nicotin und Platinchlorür.

Laurent (1) stellt für das Chinin die Formel $C_{38}H_{22}N_2O_4$ auf; sie verlangt 43,4 Kohlenstoff, 7,1 Wasserstoff; gefunden 43,27 bis 73,54 Kohlenstoff und 7,14 bis 7,07 Wasserstoff. Das Chininplatinchlorid = $C_{38}H_{22}N_2O_4$, 2 HO, 2 HCl + 2 $PtCl_2$ verlangt 26,5 pC. Platin (gefunden wurden von Laurent 26,4; von Liebig 26,4 — 26,5 — 26,6; von Gerhardt 26,3) und 29,6 Chlor (gefunden von Gerhardt 29,5). Chinin.

Winckler (2) zeigte, dafs unterschwefligs. Natron mit salzs. Chinin einen flockigen, in kaltem Wasser unlöslichen Niederschlag hervorbringt; derselbe krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in Nadeln, die bei 100°, unter Verlust von Krystallwasser, zu einem stark elektrischen Pulver zerfallen. C. M. Wetherill (3) hat für dieses Salz die Formel $C_{38}H_{24}N_2O_4$, S_2O_2, HO aufgestellt, wonach das Unterschwefligsaures Chinin.

(1) Ann. ch. phys. [3] XIX, 363; Ann. Ch. Pharm. LXII, 95; Compt. rend. XXIV, 219; J. pr. Chem. XL, 400; Pharm. Centr. 1847, 381. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XV, 281. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 150; Pharm. Centr. 1848, 814.

Chinin 2 Aequiv. Wasserstoff mehr enthielte, als Laurent annimmt. W. fand 6,65 bis 6,79 pC. Wasserstoff; obige Formel verlangt 6,77 pC., die Rechnung nach $C_{38}H_{22}N_2O_4$, S_2O_2, HO dagegen 6,27 pC., was für letztere spricht, da dann die Wasserstoffbestimmung mit dem gewöhnlichen Fehler behaftet ist.

Phosphorsaures Chinin. Durch Auflösen von Chinin in warmer Phosphorsäure erhielt Anderson (1) ein in zarten, seidenglänzenden Nadeln krystallisirtes, gegen Pflanzenfarben neutrales Salz, das ihm bei der Analyse 61,85 pC. Kohlenstoff und 6,81 Wasserstoff gab. Er hält es für ein phosphors. Salz mit 3 Aeq. Chinin, 3 $C_{20}H_{12}NO_2$, 3 HO, PO_5 (bei 100°). Bei 121° verlor das Salz einmal 7,85 pC., von einer anderen Bereitung 15,3 pC. Wasser, was auf die Existenz zweier Salze deutet. — A. hat die Phosphorsäure nicht bestimmt, wefshalb es noch zweifelhaft bleibt, ob das Salz wirklich 3 Aequiv. Chinin enthält. Mit Zugrundelegung der Laurent'schen Formel stimmt am nächsten 3 $C_{19}H_{11}NO_2$, PO_5; sie verlangt 61,8 pC. Kohlenstoff und 6,2 Wasserstoff.

Schwefelblausaures Chinin. Schwefelblausäure bildet nach Dollfus (2) mit Chinin zwei Salze, ein weifses und ein gelbes, harzartig zusammenbackendes, die immer mit einander krystallisiren.

Ferro- und Ferricyanwasserstoffs. Chinin. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Ferrocyanwasserstoffsäure und Chinin erhält man einen orangegelben krystallinischen Niederschlag, der nach Dollfus in 100 Th. 52,9 Kohlenstoff, 6,0 Wasserstoff und 9,1 Eisen enthält. D. entwickelt daraus die Formel $C_{20}H_{12}NO_2$, Cfy, $H_2 + 3$ HO; sie verlangt 52,5 Kohlenstoff, 5,7 Wasserstoff und 9,4 Eisen. Legt man der Zusammensetzung dieser Verbindung, welcher ihrer leichten Zersetzbarkeit halber kein Stimmrecht über die Formel des Chinins zuerkannt werden darf, die obige von Laurent aufgestellte Chininformel zu Grunde, so erhält man, als am nächsten mit dem Versuch übereinkommend, $C_{38}H_{22}N_2O_4$, 2 Cfy, 4 H + 4 HO. Sie

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 55 (vergl. bei Strychnin). — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 215. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXV, 224.

verlangt 53,2 Kohlenstoff, 5,3 Wasserstoff und 9,9 Eisen. — Mit Ferridcyankalium erzeugt salzs. Chinin einen krystallinischen, dem Musivgold sehr ähnlichen Niederschlag, der nach D. 54,6 Kohlenstoff, 5,4 Wasserstoff und 9,8 Eisen enthält.

Stresemann (1) hat eine Verfälschung des schwefels. Chinins mit 30 bis 40 pC. Salicin, Sckeyde (2) mit 10 bis 18 pC. Milchzucker, Winckler (3) mit 40 pC. kohlens. Kalk beobachtet. Chinin-Verfälschung.

Spatzier (4) empfiehlt neuerdings die von Alms 1832 untersuchte und als Heilmittel gegen Wechselfieber gerühmte *Variolaria amara Ach. (Pertusaria communis DC.)* der Beachtung als Chininsurrogat. Knop (5) erinnert bei dieser Gelegenheit an die möglichen Heilkräfte der sehr bittern Salze der Cetrar- und Stiktinsäure, welche dem von Alms aus der *V. amara* erhaltenen Picrolichenin wahrscheinlich sehr nahe stehen. — Winckler (6) macht wiederholt auf das gereinigte Chinoidin und auch auf das Chinidin und Cinchonin aufmerksam, welches letztere nach dem Zeugnifs ausgezeichneter Aerzte als Salz seine fieberwidrige Kraft nie versage. Auch das Bebeerin sei als Chininsurrogat beachtenswerth. Chinin-Surrogate.

Laurent (7) hat auch die Formel des Cinchonins einer Aenderung unterworfen, die dasselbe dem Chinin wieder anreiht. Es ist darnach = $C_{38}H_{22}N_2O_2$ (berechnet 77,55 Kohlenstoff, 7,48 Wasserstoff; gefunden 77,22 — 77,36 Kohlenstoff und 7,47 — 7,51 Wasserstoff). Damit stimmen auch die von Regnault für das schwefels., jods. und salpeters. Cinchonin erhaltenen Zahlen, so wie die nachstehend angeführten Untersuchungen anderer Cinchoninverbindungen. Das Platindoppelsalz ist $C_{38}H_{22}N_2O_2, 2HCl, 2PtCl_2 + 2HO$ Cinchonin.

(1) Arch. Pharm. [2] LII, 151; Pharm. Centr. 1847, 911. — (2) Arch. Pharm. [2] LVI, 171. — (3) Repert. Pharm. [2] XLVII, 403; Jahrb. pr. Pharm. XV, 165. — (4) Arch. Pharm. [2] LVI, 166. — (5) Pharm. Centr. 1848, 943. — (6) Jahrb. pr. Pharm. XVII, 83; Pharm. Centr. 1848, 862. — (7) Ann. ch. phys. [3] XIX, 365 (andere Citate vgl. S. 615).

(berechnet 27,26, gefunden 27,2 bis 27,3 Platin). Es verliert die beiden Wasseratome bei 140°.

Salzsaures Cinchonin.

Aus einer etwas überschüssige Säure enthaltenden Lösung in wässerigem Alkohol krystallisirt salzsaures Cinchonin, nach Laurent (1), bei langsamer Verdunstung in Tafeln mit rhombischer Basis, deren spitze Winkel abgestumpft sind. Die Analyse entsprach genau der Formel $C_{38}H_{22}N_2O_2$, 2 HCl. Es röthet Lackmus, löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol.

Schwefelblausaures Cinchonin.

Durch die Analyse des in glänzenden Nadeln krystallisirenden schwefelblaus. Cinchonins hat Dollfus (2) die Laurent'sche Cinchoninformel bestätigt. Er fand in 100 Th. 67,86 Kohlenstoff und 6,63 Wasserstoff. Die Rechnung nach $C_{38}H_{22}N_2O_2$, C_2NS_2, H verlangt 67,9 Kohlenstoff und 6,5 Wasserstoff; das Atomgewicht des Cinchonins ist darnach = 294. D. fand 289.

Ferro- und Ferricyanwasserstoffs. Cinchonin.

Dollfus (3) hat auch das ferro- und das ferricyanwasserstoffs. Cinchonin der Analyse unterworfen, mit Resultaten, die ebenfalls der Laurent'schen Formel der Base entsprechen. Das ferrocyanwasserstoffs. Cinchonin ist $C_{38}H_{22}N_2O_2$, 2 Cfy, $H_4 + 4$ HO, das ferricyanwasserstoffs. Salz $C_{38}H_{22}N_2O_2$, 2 Cfy, $H_3 + 4$ HO. — Beide sind gelbe, krystallinische Niederschläge, die für sich oder in wässeriger Lösung beim Erhitzen in Blausäure und einen sich bläuenden Rückstand zerfallen. Gegen Eisenoxydul- und Oxydsalze verhalten sie sich wie die entsprechenden Kaliumverbindungen.

Chlor- und Brom-Cinchonin.

Beim Einleiten von Chlor in eine warme, concentrirte Lösung von salzs. Cinchonin setzt sich, nach Laurent (4), ein schweres krystallinisches Pulver ab, das durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reines salzs. Chlorcinchonin, $C_{38}H_{20}Cl_2N_2O_2$, 2 HCl, darstellt. Es ist (wie

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 302; Ann. Ch. Pharm. LXIX, 9. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 222. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXV, 225. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 302; Ann. Ch. Pharm. LXIX, 9; J. pharm. [3] XIV, 456.

Chlor- und Brom-Cinchonin.

auch die folgenden entsprechenden Verbindungen) mit dem salzs. Cinchonin isomorph, in Wasser nur wenig, in 50 Th. Alkohol löslich. Das durch Ammoniak aus diesem Salz gefällte Chlorcinchonin, $C_{38}H_{20}Cl_2N_2O_2$ (berechnet 19,5, gefunden 18,9 Chlor) ist krystallisirbar und liefert, mit Kali destillirt, chlorfreies Chinolin. Das Platindoppelsalz, $C_{38}H_{20}Cl_2N_2O_2$, 2 HCl, 2 PtCl$_2$ + 2 HO, ist ein blafsgelbes Pulver. Das bromwasserstoffs. Chlorcinchonin, $C_{38}H_{20}Cl_2N_2O_2$, 2 HBr, ist schwer löslich. Durch Behandlung von salzs. Cinchonin mit Brom erhielt L. ein Gemenge zweier Verbindungen mit verschiedenem Bromgehalt. Die eine, deren salzs. Salz in Alkohol löslich ist, ist $C_{38}H_{21}BrN_2O_2$; die andere, von L. Anderthalb-Bromcinchonin genannte, ist wahrscheinlich ein Gemenge der ersteren mit zweifach Bromcinchonin, $C_{38}H_{20}Br_2N_2O_2$, das als isomorphe Verbindung damit krystallisirt, ohne sich zu theilen. Die Analyse gab die Formel $C_{38}H_{\frac{41}{2}}Br_{\frac{3}{2}}N_2O_2$, womit auch die des salzs. und des Platindoppelsalzes übereinstimmt. L. erwähnt ferner eines chlorbromwasserstoffs. Bromcinchonins $C_{76}H_{41}Br_3N_4O_4$, 2 HCl, 2 HBr, das beim Uebergiefsen von salzs. Cinchonin mit Brom entsteht. Die Form der im Vorstehenden aufgezählten isomorphen Verbindungen ist ein gerades rhombisches Prisma ∞P, durch Vorherrschen der Endfläche 0P zur Tafel verkürzt; die schärferen Kanten des Prismas sind durch je zwei sich in Punkten berührende Flächen von P̌∞ ersetzt. Laurent mafs die Winkel

		∞P : ∞P	P̌∞ : 0P
bei	$C_{38}H_{22}N_2O_2$, 2 HCl	101°	137 — 138°
„	$C_{38}H_{20}Cl_2N_2O_2$, 2 HCl	106	136½—137½
„	$C_{38}H_{20}Cl_2N_2O_2$, 2 HBr	104	137
„	$C_{38}H_{\frac{41}{2}}Br_{\frac{3}{2}}N_2O_2$, 2 HCl	107—108	

Winckler (1) hat gezeigt, dafs das Cinchonin beim Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure

(1) Jahrb. pr. Pharm. XV, 281; Repert. Pharm. [2] XLVIII, 391; Pharm. Centr. 1847, 815. 905.

seine Krystallisationsfähigkeit verliert und ganz die Eigenschaften des von ihm schon früher aus käuflichem Chinoidin dargestellten amorphen Cinchonins annimmt. Die salzs. Lösung von amorphem Chinin und Cinchonin wird von unterschwefligs. Natron nicht gefällt, während die der krystallinischen Basen davon sogleich krystallinisch gefällt werden.

Nach Roder's (1) Angabe wäre das Chinoidin eine Verbindung von Chinin und Cinchonin, in krystallinischem Zustande, mit einem Harze, das man durch Behandlung der weingeistigen Lösung mit Zinnchlorür davon trennen könne. Winckler (2) wies jedoch nach, daſs reines amorphes Chinin auch bei Behandlung mit Zinnchlorür amorph bleibt, und daſs die von R. erhaltene krystallinische Base in dem von ihm angewendeten Chinoidin vorhanden war, was bei dem käuflichen Producte stets der Fall ist.

Chinidin. In einer Chinarinde, die genau so verpackt wie *China regia* im Handel vorkommt, aber in ihrem Aeuſseren die gröſste Aehnlichkeit mit *China Huamalies* zeigt, hat Winckler (3) eine neue organische Base, das *Chinidin*, aufgefunden. Es ist dieselbe, die nach seiner Beobachtung bisweilen dem käuflichen schwefels. Chinin beigemengt ist. Aus einer gröſseren Quantität rohen Chinidins, das von Zimmer bei der fabrikmäſsigen Gewinnung des Chinins erhalten worden war und im Wesentlichen aus Chinin und der neuen Base bestand, entfernte W. durch Behandlung mit Aether das Chinin nebst gelber harzartiger Materie; der unlösliche Rückstand lieferte, durch Auflösen in 80 procentigem Weingeist, Behandeln mit Thierkohle und langsames Verdunsten, gefärbte Krystalle von Chinidin, das durch Verwandlung in schwefels. Salz, Fällung mit kohlens. Natron, Auswaschen und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde.

(1) Mittheilungen des Schweizer Apotheker-Vereins I, 31; Pharm. Centr. 1848, 430; Repert. Pharm. [3] I, 100. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XVII, 32. — (3) Repert. Pharm. [2] XLVIII, 384; XLIX, 1; Pharm. Centr. 1848, 308.

Das Chinidin krystallisirt in grofsen, glasglänzenden, geraden vierseitigen Säulen, die entweder gerade abgestumpft oder mit einer oder zwei Flächen zugeschärft sind; bei rascher Ausscheidung bildet es ein krystallinisches, unter dem Mikroscope als rhombische Tafeln erscheinendes Pulver. Beim Erhitzen schmilzt es, in höherer Temperatur sublimirt ein kleiner Theil, der gröfsere zersetzt sich unter Entwickelung nach Chinon riechender Dämpfe. Das Pulver ist kaum electrisch. Es ist nur wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist; 100 Th. Aether lösen nur 0,69 Chinidin. Es neutralisirt Säuren vollkommen; überschüssige Säure veranlafst ein Schillern der Lösung, wie beim Chinin. Die Auflösungen besitzen einen ebenso bittern Geschmack wie die des Chinins. Das Chinidin verliert bei 100° nichts an Gewicht. Das basische schwefels. Chinidin, so wie das Platindoppelsalz ist, nach W., mit den entsprechenden Chininverbindungen gleich zusammengesetzt; das lufttrockne neutrale schwefels. Salz verliert beim Schmelzen 19 pC. Wasser; es enthält 16,55 pC. Schwefelsäure. Winckler vermuthet, das Chinidin sei gleich zusammengesetzt mit dem Chinin; die Entscheidung hierüber bleibt der genaueren analytischen Untersuchung noch anheimgestellt. Chinidin.

In einem Chinaextract von unbekanntem Ursprung hat Mengarduque (1) weder Chinin, noch Cinchonin oder Cinchovatin, wohl aber eine organische Salzbase gefunden, die in ihrem Verhalten und Zusammensetzung von den eben genannten abweicht. Sie neutralisirt Säuren vollständig, zersetzt Ammoniaksalze, ist unlöslich in Aether und Wasser, löslich in Alkohol, aus dem sie in unregelmäfsigen Prismen krystallisirt. Ihre Lösung in Chlorwasser wird auf Zusatz von Ammoniak rothgelb, während Chinin grün wird. Sie ist geschmacklos, und auch das in flachen Prismen krystallisirbare schwefels. Salz schmeckt kaum bitter. Die Pseudochinin.

(1) Compt. rend. XXVII, 221; J. pr. Chem. XLV, 356; Pharm. Centr. 1848, 795; J. pharm. [3] XIV, 343; J. chim. méd. [3] V, 17.

Analyse der Base gab 76,5 — 76,7 pC. Kohlenstoff, 8,1 — 8,2 Wasserstoff, 10,2 — 10,4 Stickstoff und 5,2 — 4,7 Sauerstoff.

Morphin.

Laurent (1) hat das Morphin einer nochmaligen Analyse unterworfen und es = $C_{34}H_{19}NO_6$ gefunden (welche Formel 1 H mehr als die ursprünglich von Liebig festgesetzte enthält). Die Analyse gab 71,63—71,59 pC. Kohlenstoff und 6,58—6,66 Wasserstoff; die Rechnung verlangt 71,58 Kohlenstoff und 6,66 Wasserstoff. Es unterschiede sich hiernach von dem Codeïn nur durch 1 Aeq. Sauerstoff, das letzteres weniger enthält.

Schwefelblausaures Morphin.

Dollfus (2) analysirte das schwefelblaus. Morphin und fand dafür $C_{34}H_{18}NO_6$, C_2NS_2H, HO, wonach das Morphin 1 Aeq. Wasserstoff weniger enthielte, als Laurent annimmt.

Morphingehalt des Opiums.

Aubergier (3) hat durch eine Reihe von Versuchen mit in Algier 1844 und 1845 cultivirten Varietäten des Mohns (*Papaver somniferum*) nachgewiesen, dafs die Qualität des daraus erzielten Opiums, d. h. sein Morphingehalt, abhängt einerseits von der Varietät der Pflanze, andererseits von der mehr oder minder vorgeschrittenen Reife der Kapsel zur Erntezeit. Der Milchsaft ist am reichsten an Morphin, wenn die Kapseln noch nicht vollkommen reif, wenn sie noch grün sind; so wie sie gelbbraun werden, was die Reife des Samens andeutet, ist es für die Opiumernte zu spät. Wird beim Anritzen der Mohnköpfe nicht zu tief eingeschnitten, dafs die Luft nicht durch das verletzte Pericarpium eindringen kann, so reifen die Samen noch, unbeschadet der Opiumausbeute. A. bewirkt dieses mit einem Instrument, das 4 nebeneinander liegende Klingen trägt, die so gestellt sind, dafs sie nur 1—2 Millimeter tief einschneiden können. Der auslaufende Milchsaft wird sogleich gesammelt, bevor er auf der Kapsel trocknet, was den Ver-

(1) Ann. ch. phys. [3] XIX, 361 (vergl. S. 615). — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 216. — (3) Ann. ch. phys. [3] XX, 303; Pharm. Centr. 1847, 615.

lust durch Regen verhindert. — Die Bestimmung des Morphins geschah nach der Angabe von Payen. Aubergier entfärbte aber die Morphinlösung mit Thierkohle, was seine Zahlen unzuverlässig macht, da diese bekanntlich organische Basen aus ihren Auflösungen an sich zieht. Er erhielt folgende Zahlen. Morphingehalt des Opiums.

Mohnvarietät.		Erntezeit.			Morphin in 100 Th. Opium von 7,6 pC. Wassergehalt.
Weifser Mohn	1844.	1. Ernte		5.—11. Juli.	8,570
Derselbe	„	2.	„	17.—20. Juli.	1,520
Rother Mohn	„			11.—13. Juli.	10,690
Weifser Mohn	„	1.	„	9. Juli.	6,630
Derselbe	„	2.	„	28. Juli.	5,530
Derselbe	„	3.	„	13. August.	3,270
Rother Mohn	„	1.	„	21. Juli.	10,370
Derselbe	1845.	2.	„	26. Juli.	10,649
Derselbe	„	3.	„	16. August.	11,230
Oeillette	„	1.	„	29.—30. Juli.	17,833
Derselbe	„	2.	„	21. August.	14,780

Arppe (1) beschrieb 1845 einen weifsen, an der Luft grün werdenden Körper, den er durch Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure auf Morphin erhalten hatte. Seine Analysen führten ihn zu der Formel 4 $C_{35}H_{20}NO_6$ + 5 SO_3. A. sprach dabei, von der Annahme ausgehend, dafs das Morphin eine gepaarte Ammoniakverbindung sei, die Vermuthung aus, die weifse Verbindung enthalte wasserfreies schwefels. Ammoniak, wonach ihre rationelle Formel = $C_{35}H_{17}O_6, NH_3, SO_3 + 3(C_{35}H_{17}O_6, NH_3) + 4 SO_3$ wäre. Laurent und Gerhardt (2) unterwarfen diese Verbindung ebenfalls der Analyse, und betrachten sie darnach als neutrales schwefels. Morphin, minus 2 Aeq. Wasser, also als der Reihe der Amide und Anilide angehörig. Ihre Analyse gab 63,0 pC. Kohlenstoff; 5,8 Wasserstoff und 5,4 Schwefel. Die Formel $C_{34}H_{18}NO_8S = C_{34}H_{18}NO_5, SO_3$ Sulfomorphid und Sulfonarcotid.

(1) Ann. Ch. Pharm. LV, 96. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 112; Compt. rend. XXVII, 80; J. pharm. [3] XIV, 302; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 358; J. pr. Chem. XLV, 369; Pharm. Centr. 1848, 609.

Sulfomorphid und Sulfonarcotid.

verlangt 64,5 Kohlenstoff, 5,7 Wasserstoff und 5,1 Schwefel. Den Verlust von 1,5 pC. Kohlenstoff betrachten sie als unvermeidlich bei unkrystallisirbaren, schwer verbrennlichen Körpern. Sie bezeichnen die Verbindung mit *Sulfomorphid.* — Durch Behandeln von Narcotin mit verdünnter Schwefelsäure erhielten L. und G. einen dunkelgrünen, in kaltem Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Körper, der sich dem Sulfomorphid analog verhält, und defshalb von ihnen *Sulfonarcotid* genannt wird. Die Analyse gab 59,1 pC. Kohlenstoff, 5,3 Wasserstoff und 3,6 Schwefel. Die Formel des neutralen schwefels. Narcotins minus 2 Aeq. Wasser, $C_{46}H_{25}NO_{14}, SO_3, HO - 2HO = C_{46}H_{24}NO_{13}, SO_3$ verlangt 60,2 Kohlenstoff, 5,2 Wasserstoff und 3,5 Schwefel. Die Basen, Morphin und Narcotin, lassen sich aus diesen Verbindungen nicht wieder reproduciren.

Cotarnin.

Laurent (1) verändert die Formel des von Wöhler mittelst Braunstein und Schwefelsäure, von Blyth mittelst Platinchlorid aus dem Narcotin erhaltenen Cotarnins in $C_{26}H_{13}NO_6$. Er wiederholte ferner die Analyse der bei diesem Oxydationsprocesse neben Hemipinsäure auftretenden Opiansäure und betrachtet sie darnach als $C_{20}H_{10}O_{10}$ (berechnet 57,15 pC. Kohlenstoff, 4,77 Wasserstoff; gefunden 57,10 Kohlenstoff und 4,88 Wasserstoff), wonach sie 1 Aeq. Wasserstoff mehr, als nach der Wöhler'schen Formel enthielte. Die Entstehung dieser Körper erklärt sich dann aus der Gleichung :

$$\underset{\text{Narcotin}}{C_{46}H_{25}NO_{14}} + O_4 = \underset{\text{Cotarnin}}{C_{26}H_{13}NO_6} + \underset{\text{Opiansäure}}{C_{20}H_{10}O_{10}} + 2\,HO.$$

Die Opiansäure geht durch Aufnahme von 2 weiteren Sauerstoffatomen in Hemipinsäure, $C_{20}H_{10}O_{12}$, über. — Addirt man die Formeln des Narcotins und Cotarnins, so hat man 2 Aeq. Narcogenin, 2 $C_{36}H_{19}NO_{10}$, oder es entstehen aus 2 Aeq. Narcotin, durch Aufnahme von 4 Aeq. Sauerstoff, 2 Aeq. Narcogenin, 1 Aeq. Opiansäure und 2 Aeq. Wasser.

(1) Ann. ch. phys. [3] XIX, 370 (andere Citate vergl. S. 615).

Schwefelblaus. Codeïn fällt beim Vermischen von Schwefelblausäure mit weingeistiger Codeïnlösung in bei 100° schmelzbaren Nadeln nieder, für die Dollfus (1) die Formel $C_{34}H_{19}NO_5$, C_2NS_2, H + HO aufstellt. Er fand 62,30 Kohlenstoff und 6,13 Wasserstoff; die Formel verlangt 62,60 Kohlenstoff und 6,08 Wasserstoff. Schwefelblausaures Codeïn.

G. Merck (2) beschreibt als Papaverin eine von ihm in den Rückständen von der Darstellung des Morphins aufgefundene neue organische Basis des Opiums. Das Papaverin, $C_{40}H_{21}NO_8$, krystallisirt aus Weingeist und Aether, worin es in der Kälte nur wenig, leichter in der Wärme löslich ist, in weifsen Spiefsen, die kaum geröthetes Lackmus bläuen. Mit Vitriolöl färben sie sich blau. — Die Salze sind meist in Wasser schwerlöslich; das salzs. Papaverin, $C_{40}H_{21}NO_8$, HCl, krystallisirt, nach H. Kopp's Bestimmung, in geraden rhombischen Säulen mit Kanten von 80 und 100°. Es wird aus seiner wässerigen Lösung durch Salzsäure in ölartigen Tropfen ausgefällt, die beim Stehen in gelinder Wärme sich in ein Haufwerk von Krystallen verwandeln. Schwefelsäure und Salpetersäure verhalten sich ähnlich. Das Platinchlorid-Doppelsalz, $C_{40}H_{21}NO_8$, HCl, $PtCl_2$, ist ein gelber, in Wasser und Weingeist unlöslicher Niederschlag. Die Darstellung der Base, ihr chemisches Verhalten und die analytischen Resultate sind von Merck noch nicht mitgetheilt. Papaverin.

Das Piperin ist, nach einer wiederholten Analyse von Laurent (3), welche indessen die Regnault'sche Formel $C_{34}H_{19}NO_6$ bestätigt, isomer mit dem Morphin. Piperin.

Th. Anderson (4) hat zwei Verbindungen der Phosphorsäure mit Strychnin beschrieben. Phosphorsaures Strychnin.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 217. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 125; Pharm. Centr. 1848, 939; Arch. Pharm. [2] LVI, 312; Repert. Pharm. [3] I, 96; J. pharm. [3] XV, 167. — (3) Ann. ch. phys. [3] XIX, 363; Ann. Ch. Pharm. LXII, 98. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 55; Chem. Soc. Qu. J. I, 55; Phil. Mag. [3] XXXIII, 163; Pharm. Centr. 1848, 682; J. pharm. [3] XIV, 49.

Phosphorsaures Strychnin.

Digerirt man mäfsig verdünnte dreibasische Phosphorsäure mit Strychnin in gelinder Wärme, so lange es noch leicht gelöst wird, so setzen sich beim Erkalten halbzolllange, strahlenförmig gruppirte Nadeln ab, die bei 127° $= C_{44}H_{24}N_2O_4$, HO, $PO_5 + 2$ HO sind (gefunden 59,05 —58,72 Kohlenstoff, 5,97—5,96 Wasserstoff; berechnet 59,14 Kohlenstoff und 6,04 Wasserstoff). Das krystallisirte Salz verliert bei 127° 4 At. (7,42 pC.) Wasser; gefunden wurden 7,95 pC. Es löst sich in 5—6 Th. kaltem Wasser und reagirt sauer.

Digerirt man die Lösung des sauren Salzes längere Zeit mit überschüssigem Strychnin, so erhält man, nach mehrmaligem Umkrystallisiren, grofse rectanguläre Tafeln, deren Lösung nicht sauer reagirt: sie sind $= 2 (C_{44}H_{24}N_2O_4$, HO), HO, $PO_5 + 18$ HO. Bei 100° verliert diese Verbindung die 18 At. (17,6 pC.) Krystallwasser.

Schwefelblausaures Strychnin.

Dollfus (1) hat durch die Analyse des schwefelblaus. Strychnins, das beim Vermischen von Schwefelblausäure mit einer weingeistigen Strychninlösung oder von Schwefelcyankalium mit einem Strychninsalz in wasserhellen, schwerlöslichen Nadeln niederfällt, die von Gerhardt angenommene Formel der Base bestätigt. Er bestimmte in dieser, wie in den übrigen von ihm untersuchten schwefelblaus. Basen, das Atomgewicht durch Fällung des Säuregehalts als Schwefelcyansilber. Die Resultate ergaben genau $C_{44}H_{24}N_2O_4$, C_2NS_2, H (gefunden 67,70 Kohlenstoff, 6,39 Wasserstoff; berechnet 67,81 Kohlenstoff und 6,14 Wasserstoff).

Salzsaures Strychnin und Cyanquecksilber.

D. Brandis (2) hat den beim Vermischen von salzs. Strychnin mit Cyanquecksilber entstehenden krystallinischen Niederschlag auf seine Zusammensetzung untersucht. Aus heifsen Lösungen setzt er sich erst beim Erkalten in perlmutterglänzenden, meist rechtwinklig vierseitigen Tafeln ab. Er ist $= C_{44}H_{24}N_2O_4$, HCl + 4 HgCy.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 221. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 269; Pharm. Centr. 1848, 952.

Beim Vermischen kalt gesättigter Lösungen eines neutralen Strychninsalzes und Ferrocyankalium entsteht, nach Brandis (1), ein starker, aus fast farblosen Krystallen bestehender Niederschlag. Verdünntere Lösungen liefern ½—1 Zoll lange, hellgelbe, rechtwinklig vierseitige Prismen, deren Enden durch zwei gegen die Kanten gerichtete Flächen zugeschärft sind. Brandis' Analyse führt zu der Formel $2\,C_{44}H_{24}N_2O_4 + Cfy, H_2 + 8\,HO$. Bei 100° verliert die Verbindung 6 Aeq. = 6,12 pC. Wasser. — Das Salz verhält sich gegen Eisen-, Blei- und Kupfersalze ganz wie Ferrocyankalium. — Löst man es in heifsem Wasser oder erhitzt man seine gesättigte wässerige Lösung zum Sieden, so krystallisirt zuerst Strychnin, dann die folgende Verbindung heraus. Ferrocyanwasserstoffsaures Strychnin.

Durch Vermischen heifs-gesättigter Lösungen von Strychninsalz und von Ferridcyankalium erhält man schön goldgelbe, lebhaft glänzende Krystalle, die den vorher beschriebenen ähnlich sind. Ihre Zusammensetzung ist = $3\,C_{44}H_{24}N_2O_4 + 2\,Cfy, H_3 + 12\,HO$. Von den 12 Aeq. Wasser verliert die Verbindung im leeren Raum 3, bei 100° 6 und bei 136° 8 Aeq. Stärker erhitzt zerfällt sie unter Blausäureentwickelung. Ferridcyanwasserstoffsaures Strychnin.

Kocht man Berlinerblau mit Strychnin, so erhält man ferridcyanwasserstoffs. Strychnin, was sich aus dem Verhalten der vorhergehenden Verbindung beim Kochen mit Wasser erklärt.

Vermischt man alkoholische Lösungen von Strychnin oder von ferridcyanwasserstoffs. Strychnin mit Eisenblausäure bis zur schwach sauren Reaction, so entsteht ein weifser, pulveriger, in Wasser und Alkohol fast unlöslicher Niederschlag, der seinen Eigenschaften und seiner Constitution nach von den eben beschriebenen ganz abweicht. Die Verbindung reagirt sauer, verwandelt sich beim Uebergiefsen mit Kali in eine amorphe, weifse, an der Luft

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 257; Instit. 1848, 194.

blauwerdende Masse, die sich beim Behandeln mit Alkohol in eine amorphe blaue Verbindung, in ferrocyanwasserstoffs. Strychnin und in Ferrocyankalium zerlegt. Mit heifsem Wasser zersetzt sie sich in einen blauen Niederschlag und in ferridcyanwasserstoffs. Strychnin. Brandis stellt für diesen Körper die Formel $C_{44}H_{24}N_2O_4$, Fe_2Cy_2, H_2Cy_2 + 5 HO auf, welche auch die einzige ist, die mit den Zahlen der Analyse in Einklang steht. Als blaus. Salze betrachtet haben die von Brandis untersuchten Verbindungen folgende Formeln:

(bei 100°) $2(\overset{+}{S}tr, HCy) + FeO, HCy + HO$
(bei 136°) $3(\overset{+}{S}tr, HCy) + (Fe_2O_3, 3HCy) + HO$
(bei 100°) $\overset{+}{S}tr, HCy + 2(FeO, HCy) + HO$

Sie halten demnach, soweit getrocknet als es ohne Zersetzung möglich ist, stets noch 1 Aeq. Wasser zurück.

Chlor- und Brom-Strychnin. Chlor färbt, nach Laurent (1), eine warme Lösung von salzs. Strychnin rosenroth, unter Ausscheidung einer harzartigen Substanz. Die Lösung liefert bei vorsichtiger fractionirter Fällung mit Ammoniak einen weifsen Niederschlag, der mit Schwefelsäure neutralisirt ein krystallinisches Salz von der Formel $C_{44}H_{23}ClN_2O_4$, SO_3, HO + 7HO, also analog dem schwefels. Strychnin, giebt. — Durch ähnliche Behandlung von salzs. Strychnin mit Brom wurde ein Bromstrychnin erhalten, in dem nicht ganz 1 Aeq. Wasserstoff ($\frac{9}{10}$) durch Brom ersetzt war.

Phosphorsaures Brucin. Durch Digestion von Phosphorsäure mit Brucin erhielt Anderson (2) kurze dicke Prismen, leicht löslich in Wasser, neutral, bei 100° schmelzend. Sie sind bei 100° getrocknet = 2 $C_{46}H_{26}N_2O_8$, HO, PO_5 + 2 HO. Der Gehalt an Krystallwasser wurde nicht bestimmt. — Digerirt man saures phosphors. Natron mit Brucin, so erhält man ein Doppelsalz, dessen Analyse (deren Resultate aber nicht

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 312; Ann. Ch. Pharm. LXIX, 14; J. pr. Chem. XLVI, 52. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 55 (vgl. S. 625).

mitgetheilt sind) annähernd zu der Formel: $\overset{+}{Br}$, HO, NaO, HO, PO_5 führen sollen.

Schwefelblaus. Brucin krystallisirt beim Vermischen von Schwefelblausäure mit Brucinlösung in wasserfreien Blättchen, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. — Dollfus (1) betrachtet es nach seiner Analyse $= C_{46}H_{26}N_2O_8, C_2NS_2H$ (gefunden 63,23 Kohlenstoff und 6,13 Wasserstoff; berechnet 63,57 Kohlenstoff und 5,96 Wasserstoff). — Die wahre Formel des Brucins ist damit festgestellt. Schwefelblausaures Brucin.

Das Brucin bildet, nach Brandis (2), mit Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure Säuren Verbindungen, die den beschriebenen Strychninsalzen ganz ähnlich sind. Das ferrocyanwasserstoffsaure Brucin ist $= 2\ C_{46}H_{26}N_2O_8, FeCy_3H_2 + 2\ HO$, oder als blausaures Salz und lufttrocken $2\ (\overset{+}{Br}, HCy) + FeO, HCy + HO$. Ferro- und ferridcyanwasserstoffs. Brucin.

Durch Behandlung einer wässerigen Lösung von schwefels. Brucin mit in schwachem Alkohol gelöstem Brom bis $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{3}$ des ersteren sich als harzartiger Körper gefällt hat, Niederschlagen der abgegossenen Lösung mit Ammoniak und Umkrystallisiren des gefällten Brombrucins aus alkoholhaltigem Wasser, erhielt Laurent (3) kleine, schwach braungefärbte Nadeln, deren Bromgehalt der Formel $C_{46}H_{25}BrN_2O_8$ entsprach (berechnet 16,9, gefunden 17,5 pC. Brom). Sie färben sich mit Salpetersäure nicht roth. Brom-Brucin.

Gerhardt (4) gab 1845 an, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin entwickle sich der Dampf von salpetrigs. Aethyloxyd; auf das Auftreten des letztern schlofs er daraus, dafs das sich entwickelnde Gas den charakteristischen Geruch jener Verbindung habe, in Wasser und Weingeist löslich sei, und mit grünlicher Flamme und unter Entwicklung salpetriger Dämpfe brenne. Er schlofs, das Brucin gebe mit Salpetersäure nur salpetrigs. Aethyloxyd Brucin. Zersetzung durch Salpetersäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 219. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 257. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 314; Ann. Ch. Pharm. LXIX, 8. — (4) Compt. rend. des trav. chim. Avril 1845.

Brucin. Zersetzung durch Salpetersäure.

und einen zurückbleibenden Körper, und gab für die Erklärung dieser Zersetzung ein Schema, in welchem dem letztern Körper eine Zusammensetzung beigelegt wurde, mit welcher Gerhardt's Analysen selbst nicht übereinstimmten. Gerhardt's Angaben enthielten keine Beweise für die Identität des sich entwickelnden Gases mit dem Dampf von salpetrigs. Aethyloxyd, welche auf die wohlbekannten charakteristischen Eigenschaften (Siedepunkt, Zusammensetzung, Zersetzung mit Kali u. s. w.) basirt gewesen wären; über die Eigenschaften des salpetrigs. Aethyloxydes selbst hatte Gerhardt irrige Ansichten, was Liebig (1) hervor hob, welcher fand, dafs das Brucin sich bei gelinder Wärme in Salpetersäure allerdings unter Entwicklung eines mit grüner Farbe brennenden Gases löst, aus welchem aber eine Flüssigkeit condensirt werden kann, die schwerer ist als Wasser (salpetrigs. Aethyloxyd ist leichter) und bei 70 bis 75° siedet (salpetrigs. Aethyloxyd bei 16,°5). Gerhardt (2) theilte hierauf mit, die Verschiedenheit der Resultate beruhe darauf, dafs Liebig die Einwirkung durch Erwärmen unterstützt habe, während nur ohne Zuthun künstlicher Wärme sich das salpetrigs. Aethyloxyd rein entwickle; bei einer Wiederholung des Versuchs erhielt Gerhardt wieder ein farbloses, nach Reinetten riechendes, Eisenvitriollösung schwarz färbendes, mit grünlich weifser Farbe verbrennendes Gas, aus welchem er aber selbst bei dem Durchleiten durch eine Kältemischung nur einen Anflug von Flüssigkeit condensiren konnte. — Laurent (3) erhielt durch die Einwirkung von Salpetersäure auf 15 bis 20 Grm. Brucin, Ueberleiten des entstehenden Dampfs über Kalk und Condensiren desselben in einer Kältemischung etwa 1 Grm. einer Flüssigkeit, welche leichter war als Wasser, nach Reinette-Aepfeln roch, und bei 10° ohne dafs sie kochte überdestillirt werden konnte; die Analyse dieses Destillats

(1) Ann. Ch. Pharm. LVII, 94. 95. — (2) J. pharm. [3] IX, 317. — (3) Compt. rend. XXII, 633; Ann. ch. phys. [3] XXII, 463; XXIV, 314; J. pr. Chem. XLV, 348; Pharm. Centr. 1848, 335.

ergab 29 pC. Kohlenstoff und 6,1 Wasserstoff, Zahlen, welche in dem Atomverhältnifs 4 C : 5 H stehen, aber viel geringer sind als die dem salpetrigs. Aethyloxyd angehörigen (32,0 und 6,6), was Laurent einem Verlust bei der Analyse zuschreibt. Den Gehalt an Stickstoff nimmt Laurent zu 1 At. an, weil eine so niedrig siedende (der Siedepunct wurde indefs nicht bestimmt) und nur 29 pC. Kohlenstoff und 6 Wasserstoff enthaltende Flüssigkeit nur 1 At. Stickstoff enthalten könne. (Es ist hier zu bemerken, dafs zwar ein Zusammenhang zwischen der atomistischen Zusammensetzung von Verbindungen und dem Siedepunkt nachgewiesen ist, aber keiner zwischen Procentgehalt und Siedepunkt, und dafs man sich nicht darauf stützen kann, man könne vom Siedepunkt auf das atomistische Zusammensetzungsverhältnifs und von diesem auf das procentische schliefsen, weil bei gleichem atomistischem Zusammensetzungsverhältnifs, wo aber das Atomgewicht verschieden ist, der Siedepunkt sehr verschieden sein kann.) Laurent theilt noch mit, dafs auch Fournet auf diese Art eine Flüssigkeit von allen Eigenschaften des salpetrigs. Aethyloxyds erhalten habe, ohne jedoch anzugeben, welche Eigenschaften hier unter »allen« verstanden sind. Nach beendigter Einwirkung der Salpetersäure auf das Brucin bei gewöhnlicher Temperatur setzt sich eine orangegelbe krystallinische Substanz ab, welche Laurent *Kakothelin* nennt, und deren Zusammensetzung nach ihm $C_{42}H_{22}N_4O_{20}$ ist; die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure erklärt er durch die Gleichung $C_{46}H_{26}N_2O_8 + 3\,(NO_5,HO) = C_{42}H_{22}N_4O_{20} + C_4H_5O, NO_3 + 2\,HO$. Das Kakothelin giebt mit wässerigem Ammoniak eine gelbe Lösung, welche bei dem Kochen grün und dann braun wird; einmal setzte sich hieraus eine gelbe, in Wasser und Alkohol unlösliche, Untersalpetersäure enthaltende Substanz ab, welche basische Eigenschaften besitzt; letztere löst sich in Salzsäure, und diese Lösung giebt mit Ammoniak einen gelben gallertartigen, mit Ammoniak und Platinchlorid einen orangerothen Niederschlag, welcher bei ver-

Brucin. Zersetzung durch Salpetersäure.

Brucin. Zersetzung durch Salpetersäure.

schiedener Wärme getrocknet schwarz oder bläulichroth erscheint. — Rosengarten (1) fand, dafs das bei Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin in der Kälte sich entwickelnde, über Kalk und über Chlorcalcium geleitete Gas Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Atomgewichtsverhältnifs 4 zu 6,1 bis 6,5 enthält, was nicht das dem salpetrigs. Aethyloxyd zukommende Verhältnifs ist. Für das Kakothelin fand er den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der von Laurent dafür gegebenen Formel nahe entsprechend, den Stickstoffgehalt etwa um 1 pC. gröfser; er fand, dafs es aus der Lösung in mit Salpetersäure stark angesäuertem Wasser in schönen gelben Blättchen krystallisirt, und dafs die Lösung mit Ammoniak und salpeters. Silberoxyd versetzt einen flockigen, bei dem Erhitzen verpuffenden, Niederschlag giebt. Durch Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf Brucin wurde in dem wässerigen Destillat ein eigenthümlich riechender Körper erhalten, welcher salpeters. Silberoxyd reducirte und durch Kali nicht verändert wurde (2).

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 111; Pharm. Centr. 1848, 199; J. pharm. [3] XIII, 232. — (2) Der von Liebig erhaltene schwere ätherartige Körper ist ein constantes Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin in der Wärme, und kann durch einen gewöhnlichen Kühlapparat condensirt erhalten werden; derselbe konnte bei dem Ueberleiten des sich entwickelnden Dampfes über Kalk oder Chlorcalcium bei diesen condensirt bleiben, und ist offenbar verschieden von der durch Laurent analysirten Flüssigkeit. — Baumert fand, dafs aus Brucin mit Braunstein und Schwefelsäure eine flüchtige und brennbare Flüssigkeit erhalten wird, welche zwei Körper enthält, von denen der eine sauer reagirt und die Silbersalze reducirt; der andere, eigentlich brennbare Körper ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar und wird aus der wässerigen Lösung nicht durch Chlorcalcium, wohl aber durch kohlens. Kali abgeschieden. Nach Einer Rectification über Chlorcalcium wurden in letzterem 31 pC. Kohlenstoff und 12,3 bis 12,5 Wasserstoff, nach einer zweiten 33,8 bis 33,9 Kohlenstoff und 12,3 bis 12,5 Wasserstoff gefunden. G. Merck, welcher dieselbe Substanz freier von Wasser erhalten zu haben scheint, fand darin 34,5 Kohlenstoff und 12,2 Wasserstoff, nach einer neuen Destillation 37,8 Kohlenstoff und 12,4 Wasserstoff, welche letztere Zahlen mit dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Holzgeistes übereinstimmen. — Es mag hier daran erinnert werden, dafs das Leucin, welches Analogie

Für das von Woskresensky in den Cacaobohnen entdeckte Theobromin hat man bisher, gestützt auf die Analysen seines Entdeckers, die Formel $C_9H_5N_3O_2$ angenommen. W. hatte das Atomgewicht dieser organischen Base nicht festgestellt, wefshalb dieser Formel kein Vertrauen geschenkt werden konnte. Glasson (1) hat nun die Analyse wiederholt und denselben Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt gefunden wie Woskresensky, dagegen einen um 4 pC. niedrigeren Gehalt an Stickstoff. Er berechnet die Formel $C_{14}H_8N_4O_4$, die in der Analyse des Silber- und Platindoppelsalzes ihre Bestätigung findet. Theobromin.

Löst man Theobromin in concentrirter Salzsäure, so krystallisirt die durch Wasser leicht zersetzbare Verbindung $C_{14}H_8N_4O_4$, HCl heraus; sie verliert schon bei 100° alle Säure. Aus der Lösung in warmer Salpetersäure schiefsen schiefe rhombische Säulen an, die $= C_{14}H_8N_4O_4$, NO_5 HO sind. Versetzt man eine verdünnte Lösung von salpeters. Theobromin mit salpeters. Silberoxyd, so erhält man sehr schwerlösliche, glänzende Nadeln, die eine Verbindung der Base mit dem Silbersalz $= C_{14}H_8N_4O_4 + AgO$, NO_5 sind. Mit Platinchlorid bildet das Theobromin eine Doppelverbindung, die in schönen monoklinometrischen Prismen, mit Combinationsflächen von ∞ P. 0P krystallisirt. Sie enthält 8,53 pC. = 4 At. Krystallwasser, und hat bei 100° getrocknet die Formel $C_{14}H_8N_4O_4$, HCl + Pt Cl_2.

Glasson's Versuche stellen fest, dafs für sauerstoffhaltige Basen ein ähnlicher Zusammenhang stattfindet in der Zusammensetzung wie für einige flüchtige, sauerstofffreie Basen und für die Reihe der Säuren $C_n H_n O_4$.

$$\underset{\text{Theobromin}}{C_{14}H_8N_4O_4} = \underset{\text{Caffeïn}}{C_{16}H_{10}N_4O_4} - C_2H_2.$$

mit organischen Basen zeigt, bei Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure eine flüchtige brennbare Flüssigkeit giebt, welche Valeronitryl ist; dasselbe giebt bei Destillation mit Bleihyperoxyd im Anfang Aldehyd der Buttersäure und zuletzt Ammoniak, welche beide sich in der übergegangenen Flüssigkeit zu Krystallen von Butyraldehyd-Ammoniak verbinden. — (1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 335; J. pr. Chem. XLI, 92; Pharm. Centr. 1847, 424.

Theobromin. Gegen Oxydationsmittel zeigen beide Basen ein analoges Verhalten; Glasson beobachtete, dafs aus dem Theobromin durch vorsichtige Oxydation mittelst Bleihyperoxyd und Schwefelsäure ein Körper gebildet wird, der schwach sauer reagirt, die Haut purpurroth färbt und Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zerlegt. Viele organische Salzbasen liefern bekanntlich durch kräftige Oxydationsmittel prachtvoll gefärbte Verbindungen, ein näheres Studium der Zersetzungsproducte in dieser Richtung verspricht die belohnendsten Resultate für unsere Kenntnisse der Constitution dieser merkwürdigen Klasse von chemischen Verbindungen.

Caffeïn. In Folge der Angabe von Payen (1), dafs das Caffeïn nach der Formel $C_{16}H_{10}N_4O_8$ zusammengesetzt sei, hat Nicholson (2) die Analyse dieser Base und ihres Platindoppelsalzes wiederholt und, wie vorauszusehen war, die Formel $C_{16}H_{10}N_4O_4$ bestätigt, die aus den übereinstimmenden Resultaten von Liebig und Pfaff, Wöhler, Mulder und Stenhouse hervorgegangen war; N. hat aufserdem einige neue Caffeïndoppelsalze untersucht. — *Salpeters. Silberoxyd-Caffeïn*, $C_{16}H_{10}N_4O_4$, AgO, NO_5, krystallisirt in weifsen, an die Gefäfswände sich ansetzenden Halbkugeln, wenn man eine concentrirte wässerige oder weingeistige Auflösung der Base mit überschüssigem salpeters. Silberoxyd vermischt. — *Caffeïnquecksilberchlorid*, $C_{16}H_{10}N_4O_4$, 2 HgCl, bildet dem Caffeïn ähnliche Nadeln, ist leichtlöslich in Wasser, Alkohol, Salzsäure und Oxalsäure, fast unlöslich in Aether. — *Caffeïngoldchlorid*, $C_{16}H_{10}N_4O_4$, HCl, $AuCl_3$, erhält man beim Vermischen von überschüssigem Goldchlorid mit einer concentrirten Auflösung von Caffeïn in Salzsäure als einen schön citrongelben Krystallbrei, der nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus seiner

(1) J. pr. Chem. XXXVIII, 437; Berzelius' Jahresber. XXVII, 339. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXII, 71; J. pr. Chem. XLI, 457; Phil. Mag. [3] XXXI, 115; Chem. Soc. Mem. III, 321; Pharm. Centr. 1847, 588; J. pharm. [3] XII, 298.

alkoholischen Lösung lange orangegelbe Nadeln absetzt. Seine Lösung wird in höherer Temperatur unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzt. — Auch mit Cyanquecksilber und Chorpalladium geht das Caffeïn Verbindungen ein. Caffeïn.

Nach Rochleder (1) enthält das Caffeïn einen Theil seines Kohlenstoffs und Stickstoffs in der Form von Cyan, sofern es, mit Mehrfach-Schwefelammonium gekocht, eine Flüssigkeit liefert, die mit Eisenchlorid eine vorübergehende Schwefelcyanreaction zeigt und mit Natronkalk auf 180° erhitzt, neben Kohlensäure und Ammoniak, viel Cyankalium erzeugt, ein Verhalten, das dem Piperin, Morphin, Chinin und Cinchonin abgeht. Mit chlors. Kali und Salzsäure gekocht und vorsichtig eingedampft zerfällt das Caffeïn in einen Körper, dessen Auflösung die Haut roth färbt, durch Alkalien und Eisenoxydulsalze indigblau wird und eigenthümlich riecht. Aehnliche Erscheinungen beobachtete schon Stenhouse bei der Oxydation des Caffeïns mit Salpetersäure und Glasson bei der Behandlung des Theobromins mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure. — Das Caffeïnplatinchlorid zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in ein neues, in sechsseitigen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz.

Bödeker (2) hat nachgewiesen, dafs die officinelle Columbowurzel neben Columbin- und Columbasäure eine nicht unbedeutende Menge an die letztere Säure gebundenes Berberin enthält, das in den gelben Verdickungsschichten der Zellmembranen gemengt mit einer fetten Substanz abgelagert ist, während das Columbin krystallisirt in den Zellen der Wurzel vorkommt. B. bestätigt durch seine Analysen die von Fleitmann für das Berberin aufgestellte Formel $C_{42}H_{18}NO_9$. — Es liefert schon beim Destilliren mit Kalkmilch oder Bleioxydhydrat Chinolin. Berberin.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 201; Pharm. Centr. 1847, 916. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 384; LXIX, 37; J. pr. Chem. XLIII, 501; Instit. 1848, 193.

Berberin. G. Kemp (1) erinnert, dafs er schon 1839, also vor Fleitmann, die Fähigkeit des Berberins, mit Säuren Verbindungen einzugehen, nachgewiesen habe; er hält die von diesem Chemiker aufgestellte Formel für unrichtig und nimmt sie, von der Analyse des Platindoppelsalzes (gefunden 46,23 Kohlenstoff, 3,68 Wasserstoff und 18,05 Platin) ausgehend, $= C_{42} H_{17} NO_7$ an. Aber Bödeker zeigte, dafs dieses Salz, vorsichtig bereitet, den richtigen Platingehalt (17,53 pC.) giebt.

Harmalin. Fritzsche (2) hat eine umfassende Arbeit über die in den Samen der Steppenraute (*Peganum Harmala*) fertig gebildet enthaltenen organischen Basen — das Harmalin und Harmin — publicirt, von denen erstere schon 1837 von Göbel beschrieben und von Varrentrapp und Will der Analyse unterworfen wurde. Beide Basen kommen in der Schale des Samens und der darunter liegenden Membran vor, während der Kern fast frei davon ist. Zu ihrer Darstellung zieht man den gepulverten Samen mit essig- oder schwefelsäurehaltigem Wasser aus, sättigt den gefärbten Auszug beinahe mit kohlens. Natron, und setzt dann nach und nach Kochsalz zu, wodurch beide Basen als salzs. Salze so vollständig gefällt werden, dafs aus dem Filtrat durch Kali kaum noch Spuren davon abgeschieden werden können. Die ausgefällten salzs. Salze, denen noch färbende Materien anhängen, werden mit concentrirter Kochsalzlösung gewaschen, ihre wässerige Lösung alsdann mit Thierkohle entfärbt, und dem auf 50 — 60° erwärmten gelben Filtrat allmählig und unter starkem Umrühren Ammoniak zugesetzt, wodurch zuerst Harmin ausgefällt wird, das unter dem Mikroscope in Nadeln erscheint, während das Harmalin Blätter bildet. Bei vorsichtigem Ammoniakzusatz erreicht man eine genaue Trennung; das Harmalin wird

(1) Chem. Gaz. 1847, 209. — (2) Petersb. Acad. Bull. VI, 49; J. pr. Chem. XLI, 31; XLII, 275; Pharm. Centr. 1847, 449; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 360; J. pharm. [3] XIII, 373.

zuletzt durch überschüssiges Ammoniak niedergeschlagen. Fr. erhielt nahezu 4 pC. aus dem Samen, wovon $\frac{3}{4}$ Harmalin war. Aus dem so erhaltenen rohen Harmalin gewinnt man die reine Base, indem man es in Wasser vertheilt, tropfenweise Essigsäure zusetzt, bis der gröfste Theil gelöst ist und das verdünnte Filtrat mittelst salpeters. Natron, Kochsalz oder Salzsäure ausfällt; das niedergefallene Harmalinsalz wird, nach dem Auswaschen mit einer verdünnten Lösung des Fällungsmittels, in warmem Wasser aufgelöst, mit Thierkohle digerirt, bis die Lösung rein schwefelgelb ist, und dann noch heifs mit überschüssigem Aetzkali gefällt. Ist die niederfallende Base noch nicht ganz weifs, so wird die Operation ganz oder theilweise wiederholt. Beim Filtriren und Auswaschen nimmt das Harmalin gewöhnlich eine bräunliche Farbe an, die bei Anwendung von Ammoniak noch leichter eintritt. Es bildet so blattartig ausgebreitete, schuppige, perlmutterglänzende Krystalle, die um so gröfser sind, je allmäliger die Ausfällung geschah. Bei vollkommenem Luftabschlufs schiefst es aus Alkohol in grofsen farblosen Krystallen an, deren Form nach Nordenskiölds (1) Bestimmung eine rhombische Pyramide P, mit $\infty\check{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$ und $\bar{P}\infty$ ist. Das Verhältnifs der Hauptaxe zu den beiden Nebenaxen ist 1 : 1,804 : 1,415; die Endkantenwinkel an P 116°34′ und 131°18′, der Seitenkantenwinkel 83°54′. Harmalin.

Das Harmalin ist in Wasser schwer löslich und fast geschmacklos, seine löslichen Salze schmecken rein bitter. Es ist wenig in kaltem, reichlich in heifsem Alkohol und nur wenig in Aether löslich; concentrirte alkoholische Lösungen werden durch Aether gefällt. Es zersetzt in der Wärme Ammoniaksalze. Fr. erhielt durch die Analyse des Harmalins und mehrerer seiner Salze Zahlen, die nur mit der Formel $C_{27}H_{14}N_2O_2$ in Einklang zu bringen sind; gefunden wurden in 6 Analysen 73,15—73,92 Kohlenstoff, 6,52—

(1) Petersb. Acad. Bull. VI, 58.

Harmalin. 6,70 Wasserstoff und 12,33 Stickstoff; es berechnen sich 73,6 Kohlenstoff, 6,34 Wasserstoff und 12,7 Stickstoff. Für diese Formel sprechen auch die Analysen des Harmins und der in dem folgenden beschriebenen, aus dem Harmalin durch Einwirkung von Blausäure oder Salpetersäure entstehenden Basen. Gegen dieselbe spricht die ungerade Anzahl der Kohlenstoffatome, die sich wie die des mit dem Harmalin verwandten Berberins auf eine durch 14 theilbare Zahl, auf 28 nämlich, erhöhen möchte, bei nochmaliger sorgfältiger Bestimmung dieses Elements.

Die *Harmalinsalze* sind rein schwefelgelb und auch die reinste Base giebt mit Säuren gelbe Auflösungen, welche mit Alaun gebeizten Zeugen zwar eine gelbe Farbe mittheilt, aber so schwach und wenig haltbar, dafs man das Harmalin den Farbstoffen nicht anreihen kann.

Salzs. Harmalin, $C_{27}H_{14}N_2O_2$, $HCl + 4HO$, erhält man am besten durch Fällung von essigs. Harmalin mit überschüssiger Salzsäure und Auswaschen mit derselben verdünnten Säure; es bildet feine gelbe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, die lufttrocken 12,30 pC. (4 At.) Krystallwasser enthalten. Das jod- und bromwasserstoffs. Salz sind dem salzsauren ähnlich. — Das Harmalinplatinchlorid, $C_{27}H_{14}N_2O_2$, HCl, $PtCl_2$, ist gelb und krystallinisch (berechnet 38,07 Kohlenstoff, 3,51 Wasserstoff und 23,12 Platin; gefunden 37,62 Kohlenstoff, 3,54 Wasserstoff und 23,27 Platin). — Mit Quecksilberchlorid geht die Base ebenfalls eine krystallinische Verbindung ein. Von den zahlreichen von Fr. beschriebenen Harmalinsalzen erwähnen wir noch des *chromsauren*, von dem ein neutrales und ein saures Salz existirt. Das erstere bildet sich, wenn man eine concentrirte Lösung von essigs. Harmalin mit festem neutralem chroms. Kali sättigt, wo sich nach einiger Zeit eine gelbe dickflüssige Masse von neutralem Salz abscheidet, das in dieser Form leicht in Wasser löslich ist, sich selbst überlassen aber allmälig krystallinisch und unlöslich wird. Das saure chroms. Harmalin, $C_{27}H_{14}N_2O_2$,

$HO, 2\,CrO_3$, schlägt sich sogleich in orangerothen büschelförmigen Krystallen nieder, wenn man eine Lösung der Base mit Chromsäure oder saurem chroms. Kali versetzt. Die Fällung ist fast vollständig. Es zersetzt sich über 120° in sublimirendes Harmin und in einen chromoxydhaltigen Rückstand. — Auch vom schwefels. Harmalin existirt ein neutrales und ein saures Salz; beide sind krystallisirbar; das schwefligsaure bildet einen gelben Firnifs; das ferrocyanwasserstoffsaure ein ziegelrothes Pulver, das ferridcyanwasserstoffsaure grünbraune Prismen, das schwefelcyanwasserstoffsaure, salpetersaure und phosphorsaure gelbe Nadeln; das schwefelwasserstoffs. und das kohlens. Harmalin, bei Vermischen von essigsaurem mit Schwefelammonium oder doppelt-kohlens. Natron in krystallinischer Form niederfallend, sind leicht zersetzbar; das essigs. Harmalin krystallisirt schwierig und verliert in der Wärme Säure. Harmalin.

Das *Harmin* (1) (von Fr. früher Leukoharmin genannt) ist, wie schon erwähnt, in den Harmalasamen neben Harmalin fertig gebildet vorhanden und läfst sich aus dem letzteren künstlich darstellen. Erhitzt man chroms. Harmalin in einem geräumigen Kolben und bei möglichstem Luftabschlufs auf 120°, so tritt eine plötzliche Zersetzung durch die ganze Masse ein, wobei ein Theil des gebildeten Harmins sublimirt. Durch Behandlung mit Alkohol oder salzsäurehaltigem Wasser entzieht man dem dunkel gefärbten, 65 pC. betragenden Rückstand etwa 25 pC. des angewandten Salzes an Harmin, das man durch Fällung mit einem Alkali abscheidet. In gröfserer Menge gewinnt man es durch Erhitzen von salpeters. Harmalin mit einem Gemische aus gleichen Theilen Alkohol und Salzsäure, bis durch Einwirkung der Säure auf den Alkohol Sieden eintritt. Kühlt man nun rasch ab, so fällt salzs. Harmin nieder, das durch Waschen mit säurehaltigem, Auflösen in reinem Harmin.

(1) Petersb. Acad. Bull. VI, 242; Pharm. Centr. 1847, 769.

Harmin. Wasser und Fällung mit einem Alkali rein erhalten wird. Das rohe, harmalinhaltige Harmin löst man in Alkohol und gerade hinreichender Salz- oder Essigsäure, digerirt heifs mit Thierkohle und fällt heifs mit hinreichendem Ammoniak. Das Harmin scheidet sich bei raschem Abkühlen zuerst aus, wefshalb man die erkaltete Mutterlauge sogleich von den Krystallen abgiefst. — Das Harmin bildet farblose, sehr spröde, glänzende, das Licht stark brechende rhombische Säulen von 124° 18′ und 55° 42′. Es zeigt gleiche Löslichkeitsverhältnisse wie das Harmalin, ist eine etwas schwächere Base als dieses, und bildet rein bitter schmeckende, farblose Salze, aus deren Auflösung die Base auf Zusatz eines Alkalis zuerst in ölartigen, nach und nach krystallinisch werdenden Tröpfchen niederfällt, wie dies auch bei den Harmalinsalzen stattfindet. Für das Harmin nimmt Fr. die Formel $C_{27}H_{12}N_2O_2$ an (berechnet 74,35 Kohlenstoff, 5,49 Wasserstoff und 12,83 Stickstoff; gefunden in 5 Analysen 73,89—74,61 Kohlenstoff, 5,32—5,77 Wasserstoff und 13,02 Stickstoff). Es entsteht demnach aus dem Harmalin, indem diesem 2 Aeq. Wasserstoff entzogen werden.

Salzs. Harmin, $C_{27}H_{12}N_2O_2$, $HCl + 4\,HO$, scheidet sich aus der Lösung der Base in verdünnter Säure auf Zusatz eines grofsen Ueberschusses derselben fast vollständig in feinen Nadeln ab, die lufttrocken 12,38 pC. (4 At.) Wasser enthalten. Aus starkem Weingeist krystallisirt es wasserfrei. In dem Platin-Doppelsalz fand Fritzsche 37,90 Kohlenstoff, 3,17 Wasserstoff und 23,25 Platin; berechnet nach $C_{27}H_{12}N_2O_2$, HCl, $PtCl_2$, 38,25 Kohlenstoff, 3,06 Wasserstoff und 23,23 Platin. — *Neutrales schwefels. Harmin*, $C_{27}H_{12}N_2O_2$, $SO_3 + 2\,HO$, so wie das *saure*, $C_{27}H_{12}N_2O_2$, $2\,SO_3$, HO, bilden nadelförmige Krystalle, ebenso das saure oxals. Salz, $C_{27}H_{12}N_2O_2$, $2\,C_2O_3 + 2\,HO$. Die Lösung des essigs. Harmins zersetzt sich beim Erwärmen, unter Ausfällung der Base; das *saure chroms. Harmin*, $C_{27}H_{12}N_2O_2$, $2\,CrO_3$, HO,

verhält sich dem entsprechenden Harmalinsalze ähnlich und zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung einer neuen, von Fr. noch nicht beschriebenen Base. Verbindungen mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff liefsen sich nicht darstellen.

Hydrocyan-harmalin. Das Harmalin hat grofse Neigung sich mit Blausäure zu vereinigen, zu einem Körper, der sich nicht wie ein blaus. Salz verhält, sofern er weder durch Alkalien noch durch stärkere Säuren zerlegbar ist, dagegen alle Eigenschaften einer organischen Base besitzt. Fr. nannte ihn defshalb *Hydrocyan-Harmalin* (1). Man erhält dieses durch Auflösen von Harmalin in verdünnter alkoholischer Blausäure, oder durch Vermischen von essigs. Harmalin mit Blausäure, oder rascher durch Zersetzung eines Harmalinsalzes mit Cyankalium; aus wässerigen Lösungen fällt es amorph, aus alkoholischen krystallinisch nieder; durch verdünnte Essigsäure läfst sich ihm beigemengtes Harmalin entziehen. Es krystallisirt in dünnen rhombischen Tafeln, die sich an der Luft nicht verändern, bei 180° aber, sowie beim Kochen mit Wasser oder Alkohol vollständig in Blausäure und in Harmalin zerfallen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{29}H_{15}N_3O_2 = C_{27}H_{14}N_2O_2$, CyH (berechnet 70,48 Kohlenstoff und 6,05 Wasserstoff; gefunden 69,81 Kohlenstoff und 6,49 Wasserstoff). Es enthält darnach 10,92 pC. (gefunden 10,96) Blausäure.

Das Hydrocyanharmalin sättigt dieselbe Säuremenge, wie das darin enthaltene Harmalin; die farblosen Salze zerfallen sehr leicht beim Trocknen, Aufbewahren oder auch schon bei ihrer Darstellung mit verdünnten Lösungen in Blausäure und in die entsprechenden gelben Harmalinsalze. Man erhält sie durch Uebergiefsen der Base mit der Säure; das salzs. Salz, $C_{29}H_{15}N_3O_2$, HCl, bildet mikroscopische farblose, mit secundären Flächen versehene Rhomben-

(1) Petersb. Acad. Bull. VI, 289; J. pr. Chem. XLIII, 144; Pharm. Centr. 1848, 49; J. pharm. [3] XIV, 78; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 351.

octaëder (berechnet 12,85, gefunden 12,86 pC. Chlorwasserstoff).

Mit überschüssiger Salpetersäure erhitzt verwandelt sich das Hydrocyanharmalin, unter Entwickelung rother Dämpfe, in eine purpurrothe Flüssigkeit, die beim Erkalten ein ebenso gefärbtes Pulver fallen läfst, das wenig beständig ist und mit Ammoniak grün wird. Aufser diesem rothen erzeugen sich noch andere Körper, die von Fr. noch nicht näher untersucht worden sind.

Nitroharmalidin.

Das *Nitroharmalidin* (1), von Fr. früher Chrysoharmin genannt, entsteht durch Einwirkung überschüssiger Salpetersäure auf Harmalin, wobei diesem 1 Aeq. Wasserstoff entzogen wird, an dessen Stelle 1 Aeq. Untersalpetersäure tritt. Man versetzt am besten eine Auflösung von 1 Th. Harmalin in 6 bis 8 Th. 80procentigem Alkohol und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure mit 2 Th. mäfsig concentrirter Salpetersäure und erwärmt gelinde; nach kurzem Sieden kühlt man rasch ab, worauf sich die Base als saures schwefels. Salz abscheidet, das man mit schwefelsäurehaltigem Alkohol auswäscht, in warmem Wasser löst und mit einem Alkali zerlegt, wobei man letzteres in der Kälte zuerst tropfenweise zusetzt, bis ein geringer, bleibender Niederschlag erfolgt und das Filtrat rein goldgelb geworden ist, und nun dieses, nach dem Zusatz einiger Tropfen Säure, bei 40 — 50° mit auf einmal zugegossenem überschüssigem Alkali vollkommen ausfällt. Enthält das Nitroharmalidin noch Harmalin oder Harmin, so löst man das in Wasser vertheilte Gemenge in gesättigter wässeriger schwefliger Säure; aus der Auflösung setzt sich bald schwefligs. Nitroharmalidin ab, das man mit schwefliger Säure auswäscht und wie oben angegeben zerlegt.

Das Nitroharmalidin bildet hellgelbe, sehr feine prismatische Krystalle, die in kaltem Wasser nur wenig, in heifsem reichlicher löslich sind; Alkalien fällen es nur

(1) Petersb. Acad. Bull. VII, 129; J. pr. Chem. XLIV, 370; Pharm. Centr. 1848, 561; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 355.

unvollständig aus seinen Salzlösungen. Es ist leicht löslich in Alkohol, in heifsen ätherischen und fetten Oelen, nur in geringer Menge in Aether; eine kalt gesättigte Lösung der Base in Alkohol wird durch Aether nicht gefällt. Es zersetzt Ammoniaksalze in der Siedhitze. In vier Analysen des Nitroharmalidins erhielt Fr. 60,37 — 61,84 Kohlenstoff, 5,01 — 5,22 Wasserstoff und 14,61 — 16,24 Stickstoff. Er berechnet daraus, mit Zugrundelegung der Analyse des salzs. und des Platindoppelsalzes, die Formel $C_{27}H_{13}N_3O_6$, welche 61,17 Kohlenstoff, 4,89 Wasserstoff, 15,83 Stickstoff und 18,09 Sauerstoff verlangt. Nitroharmalidin.

Salzs. Nitroharmalidin, $C_{27}H_{13}N_3O_6$, HCl (gefunden 12,14, berechnet 12,08 Chlorwasserstoff), fällt auf Zusatz von Salzsäure aus der alkoholischen Lösung der Base oder der wässerigen des essigs. Salzes in feinen, gelben, prismatischen Krystallen nieder. Das Platindoppelsalz, $C_{27}H_{13}N_3O_6$, HCl, $PtCl_2$, fällt hellgelb und flockig nieder, und wird dann dunkler und krystallinisch (berechnet 34,43 Kohlenstoff, 2,96 Wasserstoff und 20,91 Platin; gefunden 34,21 Kohlenstoff, 3,08 Wasserstoff und 21,09 Platin). — *Schwefels. Nitroharmalidin* existirt im neutralen und sauren Zustande; beide sind gelb, krystallinisch, ersteres leicht löslich, letzteres nur wenig löslich in kaltem Wasser und nach der Formel $C_{27}H_{13}N_3O_6$, 2 SO_3 + 2 HO (berechnet 22,04, gefunden 21,98 Schwefelsäure) zusammengesetzt. Fr. erwähnt aufserdem noch Verbindungen des Nitroharmalidins mit Quecksilberchlorid, Jod-, Brom-, Ferrocyan-, Ferridcyan- und Schwefelcyanwasserstoffsäure, schwefliger Säure, Salpetersäure, Kohlensäure (nur in Auflösung existirend), Oxalsäure, Essigsäure (beide leicht löslich) und Chromsäure. Gegen Blausäure verhält es sich ähnlich wie Harmalin, soferne es damit eine neue, noch nicht näher untersuchte Verbindung bildet.

Ruickholdt (1) hat das Corydalin von Neuem der Analyse unterworfen, mit anderem Resultat als Fr. Dö- Corydalin.

(1) Arch. Pharm. [2] XLIX, 189; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 369.

Corydalin. bereiner. R. fand 60,19 Kohlenstoff, 5,89 Wasserstoff, 3,01 Stickstoff und 30,89 Sauerstoff, allein die von ihm darauf berechnete Formel $C_{45}H_{27}NO_{18}$ hat keinen Werth. Wackenroder (1) fand, dafs das salzs. Corydalin in geraden rhombischen Prismen mit ebener sechsseitiger Endfläche krystallisirt, die gelblichgrün, spröde und von penetrant bitterm Geschmack sind. Es löst sich in Wasser und Alkohol, Ammoniak fällt das Corydalin daraus in weifsen Flocken; ätzendes Natron im Ueberschufs löst die Base leicht auf. Das salzs. Corydalin verliert, nach W., bei 100° 12,5 pC., bei 170° noch 3,01 pC. Wasser, es enthält 10,78 pC. Salzsäure; er berechnet darnach die Formel $C_{50}H_{30}NO_{20}$, 2 HCl + 12 HO, welche ebenfalls der Stütze noch weiterer analytischer Versuche bedarf. — R. hat die Base aus den Knollen der *Corydalis tuberosa* nach einem Verfahren dargestellt, das von dem von Wackenroder (1) beschriebenen nicht wesentlich abweicht. Das Corydalin scheint dabei theilweise durch die Wirkung überschüssiger Säuren in den amorphen Zustand überzugehen.

Digitalin. Walz (3) theilt folgende Bereitungsmethode des Digitalins als die zweckmäfsigste mit. Der alkoholische Extract der trocknen Pflanze (mit der 8fachen Menge Weingeist von 0,852 spec. Gew. erhalten) wird mit Wasser behandelt, so lange es noch einen bittern Geschmack annimmt, der wässerige Auszug mit feingeschlämmtem Bleioxyd und etwas Bleiessig digerirt, bis letzterer keine Fällung mehr hervorbringt, aus dem Filtrat das Bleioxyd durch Schwefelsäure entfernt und aus der nun mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit das Digitalin mittelst Gerbstoff gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit frischgefälltem Bleioxyd oder mit Glätte und etwas Bleiessig zusammengerieben und mit Alkohol wiederholt ausgezogen. Der vom Blei durch Schwefelwasserstoff befreite Auszug liefert durch

(1) Arch. Pharm. [2] XLIX, 153. — (2) Kastn. Arch. VII, 417; Berzelius' Jahresber. VII, 220. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XIV, 20.

Verdunstung die Base als krystallinische, gelblichweifse Masse. — Man kann auch, zur Ersparnifs des Alkohols, das wässerige Decoct der Pflanze in gleicher Weise behandeln, wie den wässerigen Auszug des alkoholischen Extracts.

Durch Behandlung der *Gratiolia officinalis* nach demselben Verfahren, welches eben bei dem Digitalin beschrieben wurde, erhielt Walz (1) eine der letzteren ähnliche Substanz, das Gratiolin. Gratiolin.

Durch Ausziehen der Samen von *Agrostemma Githago* mit schwachem essigsäurehaltigem Weingeist, Kochen der vom Weingeist befreiten Tinctur mit Bittererde und Behandeln des Niederschlags mit Alkohol erhielt Schulze (2) schmelzbare, gelblichweifse, in Wasser schwerer, in Alkohol leichter lösliche Blättchen, deren Lösung alkalisch reagirt und ganz das Verhalten einer organischen Base zeigt. Das Agrostemmin, dessen Eigenthümlichkeit durch die Analyse noch festzustellen ist, kommt nach S. vorzugsweise in den Samenschalen obiger Pflanze vor. Agrostemmin.

P. Thenard hat seinen früheren (3) vorläufigen Mittheilungen über die durch Einwirkung von Phosphorcalcium auf Methylchlorür in höherer Temperatur entstehenden Producte noch folgendes hinzugefügt (4). Es treten dabei 5 neue phosphorhaltige Körper auf, von denen zwei fest und drei flüssig sind. Der eine dieser letzteren ist eine mächtige, durch Oxydation in eine Säure übergehende organische Base C_6H_9P, der andere ist selbstentzündlich und C_4H_6P. Dieser letztere ist eine farblos durchsichtige, etwas dickliche, in Wasser unlösliche stinkende Flüssigkeit. Diese siedet bei 250°, entzündet sich von selbst an der Luft und verwandelt sich bei langsamer Sauerstoff- Phosphorhaltige organische Basen.

(1) Jahrb. pr. Pharm. XIV, 22. — (2) Arch. Pharm. [2] LV, 298; LVI, 163; Pharm. Centr. 1848, 951; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 350. — (3) Aus Instit. 1846, Nr. 602 in Berzelius' Jahresber. XXVI, 598. — (4) Compt. rend. XXV, 892; Pharm. Centr. 1848, 77; Phil. Mag. [3] XXXII, 158.

Phosphorhaltige organische Basen. absorption in eine krystallinische Säure. Mit salzs. Gas bildet sie zuerst eine feste, beständige, krystallisirbare Verbindung, alsdann eine saure, flüssige, weniger beständige, und bei weiterer Einwirkung des Gases zerfällt sie in das salzs. Salz der Base C_6H_9P und in einen Körper $C_2H_3P_2$, der gelb, geschmack- und geruchlos ist. — Die krystallisirbare salzs. Verbindung des Körpers C_4H_6P löst sich in Wasser von 0° unverändert auf; erwärmt man aber, so zerfällt sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers in dieselbe Säure, die aus der Base C_6H_9P entsteht, und in einen neuen gasförmigen Körper $C_2H_5P = C_2H_2, PH_3$, der sich einerseits mit seinem gleichen Vol. Sauerstoff zu einer sehr sauren Flüssigkeit, anderseits mit 1 oder 2 Vol. salzs. Gas zu einer krystallinischen Verbindung condensirt, aus welcher durch Wasser sogleich wieder das neue Gas entbunden wird. P. Thenard betrachtet diese höchst merkwürdigen Körper als Verbindungen der 3 Phosphorwasserstoffe P_2H, PH_2 und PH_3 mit 1, 2 und 3 Aequiv. Methylen, C_2H_2. Die Base ist darnach $PH_3, 3\,C_2H_2$, der selbstentzündliche Körper $PH_2, 2\,C_2H_2$ und der gelbe P_2H, C_2H_2. Th. erwähnt noch, dafs er eine ähnliche Reihe von Körpern aus Aethylchlorür und Phosphorcalcium erhalten habe, deren Interesse durch die kürzlich (1849) gemachte Entdeckung von Wurtz (1) gesteigert wird, wonach das Ammoniak in der That mit Methyl und Aethyl analoge basische Körper erzeugt, wie es Th. vermuthungsweise ausgesprochen hatte.

Thialdin. Leitet man, nach Liebig und Wöhler (2), durch eine Auflösung von äther- und weingeistfreiem Aldehydammoniak in 12 — 15 Th. Wasser, welchem letzteren man auf je eine Unze 10 — 15 Tropfen Salmiakgeist zugesetzt hat, Schwefelwasserstoffgas, so scheiden sich nach einiger Zeit grofse, campherähnliche Krystalle einer sauerstofffreien,

(1) Compt. rend. XXVIII, 223. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXI, 1; Pharm. Centr. 1847, 273; Phil. Mag. [3] XXX, 470; Chem. Soc. Mem. III, 303; J. pharm. [3] XI, 398.

schwefelhaltigen organischen Basis aus, die von L. und W. den Namen *Thialdin* (zusammengezogen aus *θεῖον*, Schwefel, und Aldehyd) erhalten hat. Die nach 4 — 5 Stunden vollständig abgeschiedenen Krystalle werden auf einem Trichter durch Waschen mit Wasser von anhängendem Schwefelammonium befreit, nach dem Trocknen zwischen Löschpapier in Aether gelöst, und die mit $\frac{1}{6}$ ihres Vol. Alkohol versetzte Lösung der langsamen Verdunstung ausgesetzt, wo regelmäfsig gebildete, rhombische Tafeln von ansehnlicher Gröfse entstehen. — Erhält man, wie diefs zuweilen eintritt, statt des krystallinischen Körpers ein farbloses, schweres, stinkendes Oel, so läfst man dasselbe sich klar ablagern, giefst die obere wässerige Schicht ab, und schüttelt den Rückstand mit dem halben Vol. Aether, worin er sich sogleich löst. Diese ätherische Lösung mischt man in einem verschliefsbaren Gefäfse mit etwas concentrirter Salzsäure, bringt den entstehenden Brei von salzs. Thialdin auf ein Filter und befreit ihn durch Waschen mit Aether von anhängendem Oel. Aus dem salzs. Salz gewinnt man die reine Base, indem man es im trockenen Zustande mit concentrirtem Ammoniak benetzt und dann mit Aether das Thialdin auflöst. Man läfst es daraus, wie oben erwähnt, krystallisiren. — Das Thialdin bildet durchsichtige, farblose, glänzende Krystalle von der Form des Gypses, die das Licht stark brechen, eigenthümlich aromatisch, auf die Dauer aber unangenehm riechen, bei 43° schmelzen und bei 42° zu einer krystallinischen Masse erstarren. Sie verdampfen schon bei gewöhnlicher Temperatur, gehen mit Wasser ohne Zersetzung über, lassen sich aber, ähnlich dem Aldehydammoniak, für sich nicht unzersetzt destilliren. — Das Thialdin ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sein Pulver zerfliefst in dem Dampfe des Letzteren; es reagirt nicht alkalisch. Es hat die Formel $C_{12}H_{13}NS_4$. — Bei seiner Bildung haben sich demnach 3 Aeq. Aldehydammoniak mit 6 Aeq. Thialdin.

Thialdin. Schwefelwasserstoff umgesetzt in 1 Aeq. Thialdin, 6 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Schwefelammonium :

$$3C_4H_7NO_2 + 6SH = C_{12}H_{13}NS_4 + 6HO + 2NH_4S.$$

Es läfst sich, nach W. und L., betrachten als eine gepaarte Verbindung von 1 Aeq. NH_4S mit $3\,C_4H_3S$, d. h. mit 3 Aeq. der dem Acetyloxyd, C_4H_3O, correspondirenden Schwefelverbindung. — Mit Säuren bildet das Thialdin leicht krystallisirbare, in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Salze. Sie werden, wie das Thialdin selbst, beim Erwärmen mit salpeters. Silberoxyd unter Fällung von Schwefelsilber und Entwickelung von Aldehyd zerlegt. — Cyanquecksilber giebt mit Thialdin einen weifsen, beim Kochen in amorphes Schwefelquecksilber übergehenden Niederschlag. Nimmt man diesen Versuch in einer Retorte vor, so sublimiren feine, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die noch nicht weiter untersucht sind, in denen aber ein Theil oder aller Schwefel gegen Cyan ausgetauscht zu sein scheint. — Beim Erhitzen mit Kalkhydrat liefert das Thialdin Chinolin. — *Salzs. Thialdin*, $C_{12}NH_{13}S_4$, ClH. Eine gesättigte Lösung der Base in verdünnter Säure liefert beim Verdampfen glänzende, farblos durchsichtige, oft zolllange Prismen, die beim Erhitzen unter Braunwerden ein stinkendes brennbares Gas entwickeln, indem Salmiak sublimirt. — *Salpeters. Thialdin*, $C_{12}NH_{13}S_4$, NO_5, HO. Man erhält es am bequemsten durch Schütteln einer ätherischen Lösung von ungereinigtem Thialdin mit mäfsig starker Salpetersäure, Auswaschen des entstandenen Krystallbreis mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser. Im Wasser sehr leicht lösliche, in Aether unlösliche, feine weifse Nadeln. — Läfst man krystallisirtes Thialdin mit Schwefelammonium einige Zeit in Berührung, so bildet es damit einen schweren, mit Wasser nicht mischbaren ölähnlichen Körper, wie er auch boi der Bereitung zuweilen erhalten wird. Er verdient, sowie auch das oben erwähnte cyanhaltige Zersetzungsproduct, eine nähere Untersuchung.

Durch Einleiten von (aus Seleneisen in einem luftfreien Apparat mittelst verdünnter Schwefelsäure entwickeltem) Selenwasserstoff erhielten Liebig und Wöhler Krystalle von *Selenaldin*, das mit dem Thialdin isomorph zu sein scheint, aber so unbeständig ist, dafs es nicht der Analyse unterworfen werden konnte. Es riecht schwach, aber unangenehm, wird an der Luft sogleich gelb und auch seine Lösungen scheiden an der Luft sogleich einen orangegelben, amorphen, in Alkohol und Aether unlöslichen, in heifsem Wasser schmelzbaren Körper ab. — Die Darstellung von *Telluraldin* gelang nicht. Selenaldin.

Versetzt man, nach Liebig und Redtenbacher (1), ein alkoholische Lösung von Aldehydammoniak mit Schwefelkohlenstoff, so scheiden sich nach einigen Minuten glänzende, weifse Krystalle einer neuen organischen Basis ab, welche von ihnen *Carbothialdin* genannt wird. Es ist in Wasser und kaltem Aether unlöslich, leicht löslich in heifsem Alkohol und daraus unverändert krystallisirbar. In verdünnter Salzsäure löst es sich sogleich ohne Veränderung; nach einiger Zeit erstarrt die Lösung zu einem in Wasser unlöslichen, weifsgelben Brei; beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Salmiak, Schwefelkohlenstoff und Aldehyd. Beim Vermischen einer heifsen alkoholischen Lösung von Carbothialdin mit Oxalsäure und dann mit Aether scheidet sich oxals. Ammoniak in Krystallen ab; Silbersalze erzeugen einen grünlich-schwarzen, bald in Schwefelsilber übergehenden Niederschlag; Quecksilberchlorid wird weifslich-gelb, Kupfersalze grün gefällt. Die Analyse führte zu der Formel $C_5H_5NS_2$; die noch fehlende Bestimmung des Atomgewichts dürfte aber wohl eine Verdoppelung oder Vervierfachung derselben veranlassen. Die Bildung des Carbothialdins erklärt sich demnach durch die Gleichung: Carbothialdin.

Aldehydammon. Schwefelkohlenst. Wasser. Carbothialdin.

$$C_4NH_7O_2 + CS_2 - H_2O_2 = C_5NH_5S_2$$

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 43; Pharm. Centr. 1848, 171.

Kyanäthin. Wie bei Cyanäthyl angegeben ist, zerfällt dieses, nach den Versuchen von Frankland und Kolbe (1), bei Behandlung mit Kalium in ein Gas, welches die Zusammensetzung und Condensation des Methyls, C_2H_3, zeigt, und in einen zähen, gelblichen Rückstand, welcher Kohlenstoff, Wasserstoff und Cyan in dem Verhältnifs C_2H_2Cy enthalten müfste. Kaltes Wasser nimmt aus diesem Rückstand viel Cyankalium auf und hinterläfst einen weifsen Körper, der sich aus seiner Auflösung in heifsem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen absetzt, die alle Eigenschaften einer organischen Base besitzen und von F. und K. *Kyanäthin* genannt wurden. — Das Kyanäthin ist weifs, geruch- und fast geschmacklos, schmilzt bei 190°, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 280°, löst sich leicht in Alkohol und nur wenig in kaltem Wasser. Es reagirt schwach alkalisch, und wird durch heifse Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kalihydrat kaum zersetzt. Seine Analyse führte zu der Formel $C_{18}H_{15}N_3$, es hat demnach die Zusammensetzung des Cyanäthyls, aber ein dreimal höheres Atomgewicht. Das Kyanäthin löst sich in allen Säuren leicht auf, und giebt damit in Wasser und Alkohol lösliche, theilweise schön krystallisirende, bitterlich herbe schmeckende Salze, aus denen die Base durch ätzende und kohlens. Alkalien unverändert fällbar ist. — Das salpeters. Kyanäthin, $C_{18}H_{15}N_3, NO_5, HO$, ist neutral, in grofsen farblosen Prismen krystallisirbar; das schwefels. und salzs. Salz krystallisiren nicht, das Platindoppelsalz, $C_{18}H_{15}N_3, HCl, PtCl_2$, krystallisirt aus Wasser in grofsen rubinrothen Octaëdern und ist in Alkohol wie in einer Mischung von Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich. Die Bedingungen der Umsetzung des Cyanäthyls in Kyanäthin sind von Fr. und K. vergebens aufgesucht worden; man erhält letzteres nur in geringer Menge (wenige Procente des

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 269; Chem. Soc. Qu. J. I, 60; Pharm. Centr. 1848, 369.

Cyanäthyls), wenn das Cyanäthyl tropfenweise auf das Kalium fällt; verfährt man umgekehrt, so bildet sich kein Kyanäthin. Das Cyanäthyl erleidet, mit trocknem Cyankalium in einer verschlossenen Röhre auf 240° erhitzt, keine Veränderung.

Organische Basen im Oleum animale Dippelii.

Anderson (1) hat eine Untersuchung der in den Destillationsproducten thierischer Stoffe vorhandenen flüchtigen Basen vorgenommen. Als Material diente ihm das bei der Beinschwarzbereitung gewonnene Knochenöl, das im Wesentlichen Zersetzungsproducte des Leims enthält, soferne die Knochen zur Entfernung des Fetts zuerst mit vielem Wasser ausgekocht und sodann trocken in eisernen Cylindern der Rothglühhitze ausgesetzt werden. Das rohe, käufliche Oel ist dunkelbraun, fast schwarz, von 0,970 spec. Gew.; Säuren entziehen ihm die basischen Bestandtheile, bei grofsem Ueberschufs concentrirter Säure löst sich gleichzeitig ein leicht zersetzbares, nicht basisches Oel auf; Alkalien nehmen saures Oel und ziemlich viel Blausäure daraus auf. Mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz über die Oeffnung eines Knochenöl enthaltenden Gefäfses gehalten, nimmt rasch die das Pyrrol characterisirende purpurrothe Färbung an. Durch fractionirte Destillation in nur halb gefüllten eisernen Retorten und in Portionen von je 15 Pfund, erhält man anfangs eine wässerige, Ammoniak und flüchtige Basen enthaltende Flüssigkeit, begleitet von einem gelben Oele; die letzten drei Fünftel des Destillats werden nach und nach mit steigendem Siedpunkt dunkler und dickflüssiger; die letzte Portion ist vorübergehend bei durchfallendem Lichte dunkelrothbraun, bei reflectirtem grün, scheinbar undurchsichtig. Alle Destillate enthalten basische Körper, dem Gewicht nach etwa $\frac{3}{4}$ pC. des rohen Oels an flüchtigeren und 2—3 pC. an weniger flüchtigen Basen. A. beschreibt zuerst die Abscheidung der Basen in dem flüchtigeren Antheil des

(1) Aus Trans. royal soc. of Edinb. XVI, 4, in Phil. Mag. [3] XXXI, 174; Ann. Ch. Pharm. LXX, 32; J. pr. Chem. XLV, 153; Pharm. Centr. 1848, 773; J. pharm. [3] XIV, 372.

Organische Basen im Oleum animale Dippelii.

Destillats. Man läfst diesen mit Schwefelsäure, die mit 10 Th. Wasser verdünnt ist, 8—14 Tage in Berührung, setzt mehr Wasser zu, decantirt und wiederholt die Behandlung mit Säure so lange diese noch Basen aufnimmt. Die rothe oder dunkelbraune, eine gewisse Menge nicht basischen Oels, sowie auch Pyrrol enthaltende Flüssigkeit wird mit mehr Schwefelsäure versetzt, verdampft, filtrirt und mit überschüssigem Alkali destillirt. Das erste Destillat ist wässerig und enthält die flüchtigeren Basen aufgelöst; man wechselt die Vorlage, wenn ein Oel übergeht, das schwerer als Wasser ist; in der Retorte bleibt, auf der concentrirten Salzlösung schwimmend, ein Oel zurück, das einige der weniger flüchtigen Basen enthält. Aus dem Destillat scheiden sich auf Zusatz von festem Aetzkali die gelösten öligen Basen ab; eine kleinere Quantität der flüchtigsten bleibt gelöst und kann nur durch Destillation mit mehr Kali gewonnen werden. Unterwirft man die gemischten Basen der fractionirten Destillation, so entweicht zuerst Ammoniak, bei 71° tritt Sieden ein, indem ein durchsichtiges helles Oel übergeht; von 100° an wechselt man die Vorlage, wenn das Thermometer um je 10° gestiegen ist; man erhält so zwischen 115 und 121°, zwischen 132 und 137° reichliche Mengen Destillat; die Temperatur steigt dann rasch und es gehen jetzt zwischen 151 und 179° Basen über, die sich schwer in Wasser lösen; wenn ein Tropfen des Destillats mit Chlorkalklösung die Reaction des Anilins zeigt, so wechselt man die Vorlage nicht mehr; es besteht dann fast nur aus dieser letzteren Base.

Petinin.

A. beschreibt zuerst die von ihm in dem flüchtigsten Theil des Destillats entdeckte Base; er nennt sie *Petinin* (von πετεινός, flüchtig). Man erhält es rein, indem man den ersten Antheil des Destillats, gemischt mit der kleinen Menge, die nur durch Destillation mit mehr Kali zu gewinnen war, wiederholt der Rectification unterwirft; es entweicht viel Ammoniak, das bei 80° etwa übergehende

ist das Petinin. Es ist durchsichtig, farblos, stark lichtbrechend, von äufserst stechendem unangenehmem Geruch, der im verdünnten Zustande dem fauler Aepfel etwas ähnlich ist. Es schmeckt brennend scharf, siedet etwa bei 79,5°, ist leichter als Wasser, löslich nach allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol, Aether und Oelen; es reagirt stark alkalisch, bildet mit salzs. Gas reichliche Nebel, vereinigt sich mit concentrirten Säuren unter starker Erwärmung. Es schlägt Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze nieder, letzteres Oxyd löst sich in der überschüssigen Base mit blauer Farbe auf. Es bildet mit Platin- und Quecksilberchlorid lösliche, mit Goldchlorid eine gelbe unlösliche Verbindung. A. stellt für das Petinin die Formel $C_8H_{10}N$ auf; sie verlangt 66,66 Kohlenstoff, 13,88 Wasserstoff und 19,37 Stickstoff; gefunden wurden 66,66 Kohlenstoff und 13,97 Wasserstoff. Das Petinin-Platinchlorid gab 35,34—35,54 und 35,51 pC. Platin, 16,93 Kohlenstoff und 4,17 Wasserstoff; die Rechnung nach der Formel $C_8H_{10}N, HCl, PtCl_2$ verlangt 17,26 Kohlenstoff, 3,96 Wasserstoff und 35,45 Platin. Gerhardt (1) hält es für wahrscheinlicher, dafs das Petinin $C_8H_{11}N$ sei; die berechneten Procente sind aber darnach für die Base 65,75 Kohlenstoff und 15,0 Wasserstoff, für das Platin-Doppelsalz 17,2 Kohlenstoff, 4,3 Wasserstoff und 35,26 Platin. Nach der letzteren Formel wäre das Petinin die Base in der Reihe der Buttersäure, welche den von Wurtz kürzlich entdeckten, aus der Methyl- und Aethylreihe, C_2H_5N und C_4H_7N entspräche. Petinin.

Die Petininsalze sind leicht krystallisirbar, unveränderlich an der Luft, löslich in Wasser und unzersetzt sublimirbar, wenn sie eine flüchtige Säure enthalten. Das neutrale schwefels. Petinin geht beim Verdampfen seiner Auflösung in blättriges, an feuchter Luft zerfliefsliches saures Salz über; das salpetersaure sublimirt in feinen wolligen, das salzsaure in nadelförmigen Krystallen. Das Platindoppel-

(1) J. pharm. [3] XIV, 378; Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 121.

salz schiefst aus heifsem Wasser in goldgelben, dem Jodblei ähnlichen Blättchen an. — Von concentrirter Salpetersäure wird das Petinin nur schwierig zersetzt; von unterchlorigs. Kalk wird es augenblicklich zerlegt, unter Entwickelung eines sehr stechenden Geruchs; die Lösung bleibt farblos. Bromwasser scheidet aus wässeriger Petininlösung ein schweres gelbes, in Säuren-unlösliches Oel ab, während bromwasserstoffs. Petinin in Lösung bleibt.

Picolin. In einer 1846 erschienenen Abhandlung (1) zeigte Anderson, dafs das Steinkohlentheeröl neben Anilin, Leukol und Pyrrol eine mit ersterem isomere Base enthält, die er *Picolin* nannte. Seine dort ausgesprochene Vermuthung, dafs diese Base die Hauptmasse des von Unverdorben als Bestandtheil des Dippel'schen Thieröls beschriebenen Odorins ausmache, hat sich bei näherer Untersuchung nun als richtig erwiesen. Das Picolin, $C_{12}H_7N$, ist in der zwischen 132 und 137° übergehenden Portion der flüchtigen Basen enthalten. Die von A. angestellte Analyse der aus Knochenöl dargestellten reinen Base wie ihres Platindoppelsalzes lassen hierüber keinen Zweifel.

Anilin. Barral (2) hat die Dampfdichte des Anilins = 3,210 gefunden. Die Rechnung nach der 4 Vol. Dampf entsprechenden Formel $C_{12}H_7N$ verlangt 3,202.

Anilin und Phosphorsäure. Nicholson (3) hat die Verbindungen des Anilins mit Phosphorsäure untersucht; es gelang ihm Salze dieser Base mit gewöhnlicher, mit Pyro- und Meta-Phosphorsäure darzustellen. Versetzt man concentrirte dreibasische Phosphorsäure mit überschüssigem Anilin, so erhält man einen Krystallbrei, der aus heifsem Alkohol in perlmutterglänzenden, dem thionurs. Ammoniak ähnlichen Blättchen anschiefst. Das Salz reagirt schwach sauer, ist leicht löslich in Aether und Wasser, wenig in kaltem Alkohol,

(1) Aus Trans. of the roy. soc. of Edinb. XVI, in Ann. Ch. Pharm. LX, 80; J. pr. Chem. XL, 124; Pharm. Centr. 1846, 897; Berzelius' Jahresber. XXVII, 370; J. pharm. [3] XI, 393. — (2) Ann. ch. phys. [3] XX, 348. — (3) Ann. Ch. Pharm. LIX, 213; Phil. Mag. [3] XXX, 10.

schmilzt in gelinder Wärme und verliert bei 100° Anilin, indem es roth wird. Es ist $= 2 (C_{12}H_7N, HO), HO, PO_5$. — Fügt man zu der Lösung dieses Salzes dreibasische Phosphorsäure, so lange noch mit Chlorbarium eine Fällung erfolgt, und verdampft im Wasserbade, so erhält man weifse, an der Luft rosenroth werdende Nadeln, die sich leicht in Aether, Alkohol und Wasser, in letzterem unter Zersetzung, lösen. Es ist $= (C_{12}H_7N, HO), 2 HO, PO_5$. — Ein Salz in dem die drei basischen Wasseräquivalente durch Anilin ersetzt sind, konnte nicht erhalten werden. Anilin und Phosphorsäure.

Aus Pyrophosphorsäure fällt auf Zusatz von Anilin ein Gemenge von neutralem und saurem Salz nieder; erwärmt man den Niederschlag mit überschüssiger concentrirter Säure bis alles gelöst ist, und verdampft, so erhält man weifse, an der Luft sich röthende Nadeln des sauren Salzes, $(C_{12}H_7N, HO), HO, PO_5$, die löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether sind und sehr sauer reagiren.

Metaphosphors. Anilin, $(C_{14}H_7N, HO) PO_5$, fällt als weifse gallertartige Masse nieder, wenn man einen grofsen Ueberschufs von Anilin oder seiner Lösung in Alkohol oder Aether zu concentrirter Metaphosphorsäure bringt. Es reagirt sauer, ist unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Wasser, und geht bei längerem Kochen in gewöhnlich phosphors. Anilin über.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Raewsky (1) geht das Anilin mit Platinchlorür Verbindungen ein, von denen die eine, violette, $PtCl, C_{12}H_7N$, dem grünen Salze von Magnus entsprechende wie dieses in mehreren isomeren Zuständen auftritt; die andere, rosenrothe, $PtCl, 2 C_{12}H_7N$, entspricht Reiset's Ammoniakverbindung; die dritte, granatrothe, ist das salzs. Salz der violetten und hat die Formel $PtCl, C_{12}H_7N, HCl$. Anilin und Platinchlorür.

A. W. Hofmann hat das Verhalten des Anilins und einiger analoger Basen zu Jod, zu Cyan und Chlorcyan Aus dem Anilin hervorgehende Basen.

(1) Compt. rend. XXVI, 424.

studirt und durch seine umfassenden und wichtigen Untersuchungen die organische Chemie mit einer Anzahl neuer Verbindungen bereichert, die grofsentheils dem Gebiet der organischen Basen angehören.

Jodanilin. Wasserfreies Anilin erstarrt, mit 1½ Th. Jod nach und nach versetzt, zu einer braunen krystallinischen Masse, die neben freiem Jod, einem braunen, in Säuren, Alkalien und Wasser unlöslichen jodhaltigen Zersetzungsproducte des Anilins und jodwasserstoffs. Anilin vorzugsweise aus jodwasserstoffs. Jodanilin besteht (1). Versetzt man diese Masse mit verdünnter Salzsäure (von 1,11 spec. Gew.), so scheidet sich schwerlösliches salzs. Jodanilin ab, während salzs. Anilin in Lösung bleibt. Concentrirte Säure würde auch letzteres Salz ausfällen. Das salzs. Jodanilin wird mit etwas Salzsäure gewaschen und seine Lösung in heifsem Wasser mit Thierkohle entfärbt, worauf es in der Benzoësäure ähnlichen perlmutterglänzenden Tafeln krystallisirt. Ammoniak fällt aus der Lösung dieses Salzes weifses, krystallinisches Jodanilin, das man durch Fällung seiner alkoholischen Lösung mit Wasser ganz rein erhält. Beim Verdampfen der Lösung im Wasserbade bilden sich gelbe, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Oeltropfen.

Die Zusammensetzung des Jodanilins entspricht der Formel $C_{12}H_6JN$. — Seine Bildung erfolgt also einfach, indem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Jod substituirt wird. Das Jodanilin gleicht in vieler Beziehung dem Anilin und mehr noch dem Chlor- und Bromanilin. Es hat denselben weinartigen Geruch, denselben scharfen Geschmack, dieselbe Löslichkeit in Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen. Es ist nur wenig löslich in Wasser, schwerer als dieses, und wirkt nicht auf Pflanzenfarben. Es bildet nur prismatische Krystalle, die bei 60° schmelzen und bei 51° erstarren; es ist

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 1; Chem. Soc. Qu. J. I, 269; Ann. ch. phys. [3] XXV, 230.

unzersetzt destillirbar, sowohl für sich wie mit Wasser; es färbt Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb, wie Chlor- und Bromanilin, erzeugt aber mit unterchlorigs. Kalk nicht die purpurviolette Reaction des Anilins. Mit fester Chromsäure zersetzt es sich ohne Entzündung. An der Luft wird es, unter Abscheidung von Jod, nach und nach schwarz. Jodanilin.

Die Salze des Jodanilins krystallisiren eben so leicht als die des Anilins, sie sind weniger löslich und durch Anilin, unter Abscheidung von Jodanilin, zersetzbar. Jodanilin fällt Thonerde-, aber nicht Eisenoxyd- und Zinkoxydsalze. — Das *salzs. Jodanilin*, $C_{12}H_6JN$, HCl, krystallisirt in Blättern und breiten dünnen Nadeln, die schwer löslich in kaltem Wasser und concentrirter Salzsäure, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Das *bromwasserstoffsaure* gleicht ihm in jeder Beziehung; das *jodwasserstoffsaure* ist leichter löslich und schnell zersetzbar. *Schwefels. Jodanilin*, $C_{12}H_6JN$, SO_3, HO, krystallisirt in glänzenden Schuppen, deren wässerige Lösung sich beim Sieden zu zerlegen scheint. *Oxals. Jodanilin*, $C_{12}H_6JN$, C_2O_3, HO, bildet lange abgeplattete Nadeln, wenig löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Das löslichere, in haarfeinen Nadeln anschiefsende *salpeters. Salz* wird durch salpeters. Silberoxyd nicht gefällt. Das *Jodanilin-Platinchlorid*, $C_{12}H_6JN$, HCl, $PtCl_2$, ist orangegelb, krystallinisch. — Mit Goldchlorid giebt salzs. Jodanilin einen scharlachrothen, leicht zersetzbaren Niederschlag.

Das Jodanilin wird von Kalium leicht zerlegt, unter Bildung von Jod- und Cyankalium. Weingeistige oder wässerige Kalilösung ist ohne zersetzende Einwirkung; Chlor liefert damit Trichloranilin und Chlorophenissäure, unter Entwickelung von Chlorjod. Brom verhält sich ebenso. Chlorsaures Kali und Salzsäure erzeugt, wie mit Anilin, Chloranil und Chlorophenissäure; Salpetersäure liefert Pikrinsäure. Kaliumamalgam, so wie metallisches Zink und eine freie Säure, regenerirt aus Jodanilinsalzen Anilin.

Cyananilin. Cyangas wird von Anilin unter Wärmeentwickelung absorbirt; die Flüssigkeit wird nach und nach undurchsichtig, riecht nach Blausäure und es bildet sich ein krystallinischer Absatz, der vorzugsweise aus einer von Hofmann *Cyananilin* genannten Salzbase besteht, wenn man nur so lange Cyan einleitet, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht (1). Eine kalte Lösung von Anilin in 5—6 Th. Weingeist verhält sich ganz wie reines Anilin, liefert aber reinere Krystalle, wefshalb man zur Darstellung des Cyananilins zweckmäfsig diese wählt. Löst man die, durch Waschen mit etwas Alkohol von der Mutterlauge befreiten, Krystalle in verdünnter Schwefelsäure und versetzt mit Ammoniak, so fällt noch gelbliches Cyananilin nieder, das aus heifsem Alkohol wiederholt krystallisirt farblos wird. H. stellt für das Cyananilin die Formel $C_{14}H_7N_2 = Cy, C_{12}H_7N$ auf, wonach es also durch directe Vereinigung von Anilin und Cyan entsteht.

Das Cyananilin bildet farb-, geruch- und geschmacklose, silberglänzende Krystallflitter; es ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Benzol, fetten und ätherischen Oelen, ganz unlöslich in Wasser; schmilzt zwischen 210 und 220° und sinkt im geschmolzenen Zustande im Wasser unter, während die Krystalle darauf schwimmen; über den Schmelzpunkt erhitzt zerfällt es, unter Verkohlung, in Anilin und Cyanammonium; es ist auch nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Fichtenholz wird von sauren Lösungen der Base nicht gelb gefärbt, ebenso wenig zeigt sie mit Bleichkalk oder Chromsäure die Reactionen des Anilins.

Mit Säuren längere Zeit in Berührung erleidet das Cyananilin eine Zersetzung, bei der Anilin abgeschieden wird, indem das Cyan mit den Elementen des Wassers sich umsetzt; diefs erschwert die Darstellung reiner Cyananilinsalze, die im Uebrigen den Anilinsalzen entsprechend zusammen-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 129; Chem. Soc. Qu. J. I, 159; Ann. ch. phys. [3] XXIV, 67; J. pharm. [3] XIV, 305.

gesetzt sind. — *Salzs. Cyananilin*, Cy, $C_{12}H_7N$, HCl, fällt aus der Auflösung der Base in siedender verdünnter Säure auf Zusatz des gleichen Vol. rauchender in farblosen Krystallen nieder, die sich mit Aether auswaschen lassen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und von süfsem Geschmack. Im feuchten Zustande zersetzt es sich. Das *brom-* und *jodwasserstoffs. Cyananilin* sind dem salzs. ganz ähnlich; das letztere ist noch leichter zersetzbar. Das *salpeters. Salz*, Cy, $C_{12}H_7N$, NO_5, HO, ist schwer löslich, schiefst in langen Nadeln an und bildet mit salpeters. Silberoxyd ein krystallisirbares Doppelsalz. Das *Cyananilinplatinchlorid*, Cy, $C_{12}H_7N$, HCl, $PtCl_2$, fällt in orangegelben, in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln nieder, wenn man eine siedend gesättigte Auflösung der Base in ziemlich starker Salzsäure mit Platinchlorid mischt. Es zersetzt sich sehr leicht in Anilinplatinchlorid, Platinsalmiak und andere Producte. Goldchlorid fällt aus einer alkoholischen oder salzs. Cyanilinlösung ein orangegelbes Doppelsalz, Cy,$C_{12}H_7N$, $AuCl_3$, dessen Lösung in Aether Anilingoldchlorid absetzt. Cyananilin.

Nicotin und Leucolin (Chinolin) liefern mit Cyan keine dem Cyananilin entsprechende Base, sondern braune, nicht krystallinische Zersetzungsproducte, die keine basischen Eigenschaften besitzen.

Gasförmiges Chlorcyan, sowie man es durch Einwirkung von Chlor auf befeuchtetes Cyanquecksilber erhält, wird von wasserfreiem Anilin unter beträchtlicher Temperaturerhöhung verschluckt, die Flüssigkeit wird dunkel und verdickt sich nach und nach zu einer krystallinischen Masse (1). Wird, auch beim Erwärmen, kein Chlorcyan mehr absorbirt, so hat man eine durchsichtige, braune, harzähnliche Substanz, die zum grofsen Theil aus dem salzs. Salze einer organischen Base besteht, welche Hofmann als *Melanilin* bezeichnet. Man löst sie, zur Gewin- Melanilin.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 129; Pharm. Centr. 1849, 17; Chem. Soc. Qu. J. I, 285.

Melanilin. nung dieser Base, in heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure, fällt mit Kali, und krystallisirt das ausgeschiedene, mit kaltem Wasser ausgewaschene Melanilin aus einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser. Es ist nach der Formel $C_{26}H_{13}N_3 = C_{12}H_7N, C_{12}H_6N, Cy$, zusammengesetzt, wonach sich also bei seiner Bildung 2 Aeq. Anilin mit 1 Aeq. Chlorcyan in 1 Aeq. salzs. Melanilin umgesetzt haben : $2\,C_{12}H_7N + C_2NCl = C_{26}H_{13}N_3, HCl$.

Das Melanilin bildet weifse, harte, an feuchter Luft sich röthende Krystallblättchen, die ohne Geruch, aber von bitterem Geschmack sind. Es schmilzt bei 120 — 130°, zersetzt sich bei 140 — 150° in Anilin, das überdestillirt, und in eine durchsichtige bräunliche Masse, die zurückbleibt. Die krystallisirte Base schwimmt auf Wasser, die geschmolzene sinkt darin unter. In Wasser ist das Melanilin schwer löslich, in Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen löst es sich leicht. Es reagirt kaum auf Pflanzenfarben, seine Salze färben Fichtenholz nicht gelb, und mit Chromsäure und Bleichkalk erleiden sie nicht die eigenthümliche Veränderung, welche die Salze des Anilins characterisirt.

Das Melanilin bildet mit den meisten Säuren krystallisirbare, farblose oder röthliche Salze, deren Lösungen bitter schmecken und mit ätzenden und kohlens. Alkalien weifses, schnell krystallisirendes Melanilin fallen lassen. — *Schwefels. Melanilin*, $C_{26}H_{13}N_3, SO_3, HO$, bildet rhombische, zu Sternen vereinte Blättchen, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. *Salpeters. Melanilin*, $C_{26}H_{13}N_3, NO_5, HO$, fällt in Form von Nadeln aus seiner heifsen Auflösung so vollständig nieder, dafs die Mutterlauge durch Alkalien nur noch schwach getrübt wird, wefshalb man Salpetersäure zur Erkennung der Base benützen kann. Es ist auch in heifsem Alkohol, kaum in Aether löslich. *Saures oxals. Melanilin*, $C_{26}H_{13}N_3, 2\,C_2O_3, 2\,HO$, ist dem schwefels. Salz ähnlich, in Wasser und Alkohol schwer, in Aether fast unlöslich; es zerfällt beim Erhitzen in gleiche Vol.

Kohlensäure und Kohlenoxyd und in Anilin, das von einem durchdringend riechenden, auch bei der Bereitung des Cyananilins auftretenden Körper begleitet ist; der Retortenhals belegt sich mit strahligen Krystallen und es bleibt ein harzartiger Rückstand. Die *phosphors.* Salze sind leicht löslich, nur allmählig krystallisirend; das *salzs.* ist das löslichste und trocknet zu einem Gummi ein, das nur langsam krystallinisch wird; *bromwasserstoffs. Melanilin*, $C_{26}H_{13}N_3$, HBr, krystallisirt leicht in sternförmig gruppirten Nadeln, die in concentrirter Säure weniger löslich sind, als in Wasser. *Jodwasserstoffs. Melanilin*, $C_{26}H_{13}N_3$, HJ, scheidet sich beim Behandeln der Base mit concentrirter Säure als gelbes, nach und nach krystallinisch erstarrendes Oel ab, das sich in heifsem Wasser und Alkohol löst und an der Luft zersetzt. *Fluorwasserstoffs. Melanilin* ist krystallisirbar, leicht löslich in Wasser. *Melanilin-Platinchlorid*, $C_{26}H_{13}N_3$, HCl, $PtCl_2$, ist ein blafsgelber, krystallinischer Niederschlag, etwas löslich in heifsem Wasser. *Melanilin-Goldchlorid*, $C_{26}H_{13}N_3$, HCl, $AuCl_3$, setzt sich aus der Mischung der salzs. Base mit Goldchlorid in goldglänzenden Nadeln oder als gelber Niederschag ab, der schwer löslich in Wasser, etwas löslicher in Alkohol und sehr leicht löslich in Aether ist. *Salpeters. Melanilin-Silberoxyd*, 2 $C_{26}H_{13}N_3$, AgO, NO_5, setzt sich aus alkoholischen Lösungen in härten weifsen Krystalldrusen ab. Quecksilberchlorid liefert mit Melanilinlösungen eine weifse, aus säurehaltigem Wasser in Nadeln anschiefsende Verbindung.

Melanilin.

Ueberschüssiges Chlorwasser schlägt aus salzs. Melanilin eine harzartige Masse nieder, die keine basischen Eigenschaften besitzt; setzt man das Chlorwasser allmälig zu, bis sich der harzartige Körper nicht länger wieder auflöst, filtrirt und verdampft, so erhält man nadelförmige Krystalle oder ein krystallinisch erstarrendes Oel, die das salzs. Salz einer chlorhaltigen, von H. *Dichloromelanilin* genannten Base sind. Ammoniak giebt in der wässerigen Lösung dieses Salzes einen weifsen Niederschlag, der aus

Metamorphosen des Melanilins. Dichloromelanilin.

Alkohol in harten Krystallblättchen anschiefst. Das Platindoppelsalz dieser Base ist krystallinisch, orangegelb und nach der Formel $C_{26}H_{11}Cl_2N_3$, HCl, $PtCl_2$ zusammengesetzt.

Dibromomelanilin. Brom verhält sich gegen salzs. Melanilin genau wie Chlor. Das Dibromomelanilin, $C_{26}H_{11}Br_2N_3$, ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und von sehr bitterem Geschmack. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt zerfällt es in Bromanilin und in einen harzartigen Rückstand. Das *salzs. Salz*, $C_{26}H_{11}Br_2N_3$, HCl, ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in seidenglänzenden langen Nadeln; das in goldglänzenden Schuppen anschiefsende *Platindoppelsalz*, $C_{26}H_{11}Br_2N_3$, HCl, Pt Cl_2, ist in Wasser fast unlöslich.

Dijodomelanilin. Diese Base bildet sich nicht durch directe Einwirkung von Jod auf Melanilin, wohl aber, wenn man Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Jodanilin leitet. Es fällt anfangs salzs. Jodanilin nieder, das endlich in harzartiges, nach und nach krystallinisch werdendes salzs. Dijodomelanilin übergeht, aus welchem durch Kali die den vorhergehenden ganz ähnliche Base abgeschieden wird. Sie ist $= C_{26}H_{11}J_2N_3$; ihre Bildung erklärt sich dann nach der Gleichung : $2\ C_{12}H_6JN + C_2NCl = C_{26}H_{11}J_2N_3 + HCl$. — Das *Platindoppelsalz* ist $C_{26}H_{11}J_2N_3$, HCl, Pt Cl_2.

Dinitromelanilin. Rauchende Salpetersäure verwandelt das Melanilin, je nach der Dauer der Einwirkung, in eine orangegelbe Base oder in citronengelbe Prismen einer Säure, die mit Alkalien scharlachrothe Salze bildet. Beide sind noch nicht weiter untersucht, die Base ist aber nicht das Dinitromelanilin, das von Hofmann durch Einwirkung von Chlorcyan auf eine Lösung von Nitranilin in Aether erhalten wurde. Durch ein Alkali aus dem salzs. Salz abgeschieden bildet das Dinitromelanilin glänzende, hellgelbe Krystallschuppen, die ganz unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol und Aether sind; beim Erhitzen zerfällt es, ähnlich dem Melanilin, in einen braunen Rückstand und in

Nitranilin. Die Analyse ergab die Formel $C_{26}H_{11}(NO_4)_2N_3$, die auch in der Analyse des in Wasser schwer löslichen salzs. Salzes und des Platindoppelsalzes ihre Bestätigung fand.

Eine mit Cyangas gesättigte alkoholische Auflösung von Melanilin erstarrt nach einigen Stunden zu einem Krystallbrei, indem an die Stelle des Cyangeruchs der von Blausäure tritt. Nach dem Abtropfen der braunen Mutterlauge erhält man durch Umkrystallisiren aus Alkohol das Dicyanomelanilin in schwach gelb gefärbten Nadeln. Es hat die Formel $C_{30}H_{13}N_5 = Cy_2, C_{26}H_{13}N_3$; und entsteht demnach einfach aus dem Melanilin durch Aufnahme von 2 Aeq. Cyan, ähnlich dem Cyananilin. Es zerfällt beim Erhitzen in Anilin, Cyanammonium und in einen harzartigen Rückstand. In verdünnten Säuren ist es zwar sehr leicht löslich und daraus durch Alkalien wieder unverändert fällbar, wenn diese sogleich zugesetzt werden; läfst man aber die salzs. Lösung nur wenige Minuten stehen, oder erhitzt man sie, so setzt sich ein krystallinisches, noch nicht untersuchtes Zersetzungsproduct ab, während die Mutterlauge Ammoniak enthält. Dicyanomelanilin.

Bromcyan verwandelt das Anilin in bromwasserstoffs. Melanilin, Jodcyan dagegen in Jodanilin, unter Freiwerden von Blausäure.

E. Ch. Nicholson (1) hat diese Base aus dem Cumol erhalten, in gleicher Weise wie das Anilin aus dem Benzol gewonnen wird. Aus der Auflösung des Cumols in rauchender Salpetersäure fällt auf Wasserzusatz Nitrocumol, $C_{18}H_{11}NO_4$, nieder, dessen weingeistige Lösung zuerst mit Ammoniak, dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird, was so oft wiederholt wird, bis alles Nitrocumol verschwunden ist. Durch Destillation der gesättigten Flüssigkeit wird die Zersetzung beschleunigt. Aus dem Rückstand der letzten Destillation zieht man das Cumidin mit Cumidin.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 58; Chem. Soc. Qu. J. I, 2; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 183.

Cumidin. Salzsäure aus und bringt die Lösung durch Verdampfen zum Krystallisiren. Aus dem salzs. Salz wird, in der Siedhitze, die Base mit Kali abgeschieden, das Destillat mit Oxalsäure übersättigt, und zur Trockne verdampft. Die heifse alkoholische Lösung liefert, mit Blutkohle entfärbt, das reine oxals. Salz, aus dem durch Kali das Cumidin als blafsgelbes Oel abgeschieden wird.

Das Cumidin bricht das Licht stark, schmeckt brennend, erstarrt in einer Kältemischung zu viereckigen Tafeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Holzgeist und fettem Oel, nur wenig in Wasser; es ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, macht auf Papier einen wieder verschwindenden Fleck und wird an der Luft gelb, endlich dunkelroth; das spec. Gew. ist 0,9526; der Siedepunkt 225°. — Es fällt Eisenoxydsalze, färbt Fichtenholz, wie Anilin und Toluidin, zeigt aber mit unterchlorigs. Kalk nicht die Reaction des Anilins. Die Cumidinsalze sind meist farblos, leicht krystallisirbar, löslich in Wasser, noch löslicher in Alkohol, reagiren sauer und enthalten kein Krystallwasser.

Die Analyse des Cumidins führte zu der Formel $C_{18}H_{13}N$, und seine Bildung erklärt sich aus der Gleichung $C_{18}H_{11}NO_4 + 6\,HS = C_{18}H_{13}N + 4\,HO + 6\,S$. Von den Salzen des Cumidins hat N. das schwefelsaure, $C_{18}H_{13}N, SO_3, HO$, das salpetersaure, $C_{18}H_{13}N, NO_5, HO$, das salzsaure, $C_{18}H_{13}N$, ClH und das Platinchlorid-Doppelsalz, $C_{18}H_{13}N$, ClH, $PtCl_2$ untersucht. Letzteres schiefst aus der mit überschüssigem Platinchlorid versetzten warmen wässerigen Lösung des salzs. Cumidins in langen gelben Nadeln an, die durch Wasser zerlegt werden. Mit Palladiumchlorid entsteht ein gelbes, mit Goldchlorid ein dunkel violettes, mit salpeters. Silberoxyd ein in Nadeln krystallisirbares Doppelsalz. Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid werden weifs, schwefels. Kupferoxyd schön grün von einer weingeistigen Cumidinlösung gefällt. Kalium bildet mit Cumidindampf Cyankalium; Chromsäure zersetzt es ohne Entflammung; Brom verwandelt es, unter Bildung von

Bromwasserstoff, in eine feste, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche, krystallisirbare Masse, die wahrscheinlich Tribromocumidin, $C_{18}H_{10}Br_3N$, ist. Chlors. Kali und Salzsäure erzeugt damit einen braunen, nach Chlorphenissäure riechenden Körper, der bei Behandlung mit Alkohol eine dem Chloranil gleichende Verbindung zurückläfst. Die Verbindungen, die durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff auf das Cumidin oder durch Erhitzen des oxals. Salzes entstehen und die wahrscheinlich den von Hofmann beschriebenen Anilinverbindungen entsprechen, will N. einer näheren Untersuchung unterwerfen. Cumidin.

Aus dem Binitrocumol, $C_{18}H_{11}N_2O_8$, hat Cahours (1) in gleicher Weise die dem Nitranilin correspondirende Base, das Nitrocumidin, $C_{18}H_{12}N_2O_4 = C_{18}H_{12}(NO_4)N$, dargestellt. Es bildet gelbliche, unter 100° schmelzende Schuppen, die beim Erkalten zu einer strahligen Masse erstarren. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und wird durch Destillation nur theilweise zersetzt. Es reagirt nur schwach alkalisch, neutralisirt aber die Säuren vollständig. Das schwefels. Salz, $C_{18}H_{12}N_2O_4, SO_3 + 2 HO$, krystallisirt in langen, glänzenden Prismen; das salzsaure, $C_{18}H_{12}N_2O_4$, HO, HCl, sowie das salpeter- und oxals. Nitrocumidin bilden Nadeln, deren Auflösung an der Luft grünlichblau wird. — Brom zersetzt das Nitrocumidin in einen krystallinischen, nicht mit den Eigenschaften einer Base begabten Körper. Mit Chlorbenzoyl verwandelt sich die Base in einen aus heifsem Alkohol in Nadeln anschiefsenden Körper, $C_{32}H_{16}N_2O_6 = C_{14}H_5O_2, C_{18}H_{11}N_2O_4$, welcher dem Benzamid und Benzanilid analog ist. Mit Chlorcinnamyl und Chlorcumyl hat C. entsprechende Verbindungen erhalten. Nitrocumidin.

Eine alkoholische Lösung von Cumidin setzt, nach Hofmann (2), beim Sättigen mit Cyangas lange, in Alkohol Cyancumidin.

(1) Compt. rend. XXVI, 315; Instit. 1848, 71; J. pharm. [3] XIV, 435; Pharm. Centr. 1848, 291. — (2) In der S. 658 angef. Abhandl.

leicht lösliche Nadeln von Cyancumidin ab, das mit Salzsäure ein schwer lösliches Salz bildet. Das Cyancumidin hat die Formel $C_{20}H_{13}N_2 = Cy, C_{18}H_{13}N$. Toluidin verhält sich gegen Cyan ähnlich wie Anilin und liefert eine in Alkohol und Aether sehr schwer lösliche Base, deren Zusammensetzung der Formel $C_{16}H_9N_2 = Cy, C_{14}H_9N$ entsprechen müfste.

Cyantoluidin.

Chinolin. Laurent (1) hält für das mit dem Leukol identische Chinolin die Formel $C_{18}H_7N$ für wahrscheinlich, wonach seine Bildung aus Chinin und Cinchonin aus den Gleichungen $C_{38}H_{22}N_2O_4 = 2\,C_{18}H_7N + 2\,CO_2 + H_8$ und $C_{38}H_{22}N_2O_2 + 2\,HO = 2\,C_{18}H_7N + 2\,CO_2 + HO$ sich erklärt.

Pikryl. Laurent berechnete für diesen von ihm durch Destillation von Bittermandelöl mit Schwefelammonium erhaltenen, von Berzelius (Jahresber. XXV, 631) *Kripin* genannten Körper die Formel $C_{42}H_{14}NO_4$. Seine wiederholte Analyse (2) gab ihm 80,17 — 80,45 Kohlenstoff und 4,77 — 4,70 Wasserstoff. Die dafür von L. nun aufgestellte Formel $C_{42}H_{15}NO_4$ verlangt 80,52 Kohlenstoff und 4,78 Wasserstoff. — In dem Chlor- und Brompikryl ist dann 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff durch 1 oder 2 Aeq. Chlor oder Brom ersetzt.

Lophin. Für diese aus dem Hydrobenzamid durch höhere Temperatur entstehende Salzbase fand Laurent früher die Formel $C_{46}H_{17}N_2$. Nach einer neueren Analyse (3) enthält sie 1 Aequiv. Wasserstoff weniger und ist $= C_{46}H_{16}N_2$ (berechnet 86,25 Kohlenstoff und 5,0 Wasserstoff; gefunden 86,18—85,91 Kohlenstoff und 5,10—5,14 Wasserstoff).

Flavin. Das von Chancel als Destillationsproduct des benzoës. Kalks beschriebene, mit dem Benzon isomere, aber krystallisirbare Benzophenon, $C_{26}H_{10}O_2$, liefert durch Behandlung mittelst Salpetersäure das *Binitrobenzophenon*, $C_{26}H_8N_2O_{10}$, als gelbliches krystallinisches Pulver. Aus

(1) Ann. ch. phys. [3] XIX, 367 (vergl. S. 615). — (2) Ann. ch. phys. [3] XIX, 369 (vergl. S. 615). — (3) Ann. ch. phys. [3] XIX, 369 (vergl. S. 615).

Flavin.

diesem entsteht das von Laurent und Chancel (1) untersuchte *Flavin*. Sie behandelten das vorher von Benzin befreite Destillat des benzoës. Kalks in der Siedehitze einige Stunden mit rauchender Salpetersäure, worauf Wasser ein dickes gelbes Oel abschied, das bei längerem Stehen theilweise krystallinisch wurde und auch nach dem Umkrystallisiren noch ein Gemenge mehrerer Körper war; aus seiner Auflösung in Schwefelammonium, Alkohol und Aether setzte sich die Base nadelförmig ab, die durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak gereinigt wurde. Sie bildet farblose oder blafsgelbe, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die beim Erhitzen mit festem Kali ein Oel von basischen Eigenschaften entwickeln. Die Analyse gab 73,1 Kohlenstoff, 5,9 Wasserstoff und 13,5 Stickstoff, entsprechend der Formel $C_{26}H_{12}N_2O_2$. — Seine Bildung aus dem Binitrobenzophenon erklärt sich dann aus der Gleichung $C_{26}H_8N_2O_{10} + 12\,HS = C_{26}H_{12}N_2O_2 + 8\,HO + 12\,S$. — Das in langen Blättchen krystallisirende salzs. Salz ist leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol; das Flavinplatinchlorid ist, bei 150° getrocknet, $= C_{26}H_{12}N_2O_2, 2\,HCl, 2\,PtCl_2$ (gefunden 31,4, berechnet 31,43 pC. Platin). — Chancel hält das Flavin für identisch mit dem Carbanilid, welches von A. W. Hofmann (2) durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Anilin erhalten wurde.

Hinsichtlich des Chloronicins vergl. S. 531, hinsichtlich des Paranicins S. 532.

Unterscheidung der organischen Basen mittelst des Mikroscops.

Wenn man, nach Anderson (3), eine der folgenden Basen in verdünnter Salzsäure löst, und einen Tropfen davon, unter 250facher Vergröfserung, mit Ammoniak oder mit Schwefelcyankalium versetzt (indem man Sorge trägt, dafs die Lösungen nicht zu concentrirt sind), so beobachtet man alsdann nachstehende Erscheinungen:

(1) Instit. 1848, 95; Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 91. 115. — (2) Ann. Ch. Pharm. LVII, 267. — (3) Pharm. Centr. 1848, 591; J. pharm. [3] XIII, 443.

	Mit Ammoniak:	Mit Schwefelcyankalium:
Strychnin	sogleich prismatische Krystalle.	platte, abgestutzte oder in spitzem Winkel zugeschärfte Nadeln.
Brucin	sternförmige Gruppen.	feine Büschel.
Morphin	Rhomboëder.	amorph.
Narcotin	verzweigte Krystalle.	amorph.
Cinchonin	concentrische Nadeln oder körnige Massen.	sechsseitige Krystalle mit unregelmäfsigen und platten rectangulären gemischt.
Atropin	amorphe Masse.	—

Constitution der organischen Basen.

Fresenius (1) hat die Ansicht entwickelt, dafs die sauerstoffhaltigen organischen Basen (z. B. Strychnin, Caffeïn) — ohne Rücksicht auf ihre Entstehung, ob natürliche oder künstliche — wenn sie mehr als 1 Aeq. Stickstoff enthalten, dem Nitranilin analog zusammengesetzt seien, d. h. er betrachtet sie als einfache Basen (zu welchen Anilin, Nicotin, Sinammin gerechnet werden), in welchen 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. eines Stickstoffoxyds (NO, NO_2, NO_3, NO_4 und NO_5) vertreten seien. A. W. Hofmann (2) hat auf die Willkürlichkeit dieser Ansicht aufmerksam gemacht, sofern die Existenz des Hydrocyanharmalins, Cyananilins und der anderen hierher gehörigen, von Hofmann entdeckten Basen beweist, dafs ein Mehrgehalt von Stickstoff auch in Form einer Cyanverbindung darin enthalten sein kann. — Hofmann (3) giebt eine Zusammenstellung aller Thatsachen, die für die Ansicht von Berzelius sprechen, wonach die organischen Basen gepaarte Ammoniakverbindungen sind. Das Cyananilin, Melanilin u. s. w. sind dann gepaarte Basen zweiter Ordnung, worin sich dem Ammoniak aufser dem Paarling $C_{12}H_4 = An$ noch andere Verbindungen, wie Cyan u. s. w. zugelegt haben. Das Anilin ist hiernach $NH_3 + An$; das Cyananilin $NH_3 + AnCy$; das Melanilin $NH_3 + An, AdCy An$; das Dicyanomelanilin $NH_3 + An Cy, Ad Cy An Cy$.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 149; Pharm. Centr. 1847, 382. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 148. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 166; Chem. Soc. Qu. J. I, 312.

Methylverbindungen und dahin Gehöriges. Roher Holzgeist. Neuer Körper darin.

Aus dem rohen Holzgeist hatten Scanlan und nach ihm Gregory eine in gelben Nadeln krystallisirende Substanz erhalten, und ersterer als Eblanin, letzterer als Pyroxanthin bezeichnet; Gregory (1) stellte sie dar durch Sättigen des bei der Destillation von rohem Holzgeist zuerst Uebergehenden mit Kalk, Destilliren, Ausziehen des Rückstands mit Salzsäure und dann mit kleinen Portionen Alkohol, welcher zuerst ein Harz, dann Pyroxanthin auflöst. Schweizer (2) erhielt denselben Körper, als er bei fractionirter Destillation von rohem Holzgeist im Wasserbad das Destillat, als das übergehende kaum mehr brennbar war, besonders auffing und mit Kali übersättigte; es bildete sich bald ein chromgelber Niederschlag, welcher wiederholt mit kleinen Mengen kochenden Alkohols behandelt an diesen zuerst ein Harz, dann Pyroxanthin abgab. Da die Flüssigkeit, aus welcher das Pyroxanthin durch Kali erhalten wurde, ungefärbt war, eine selbst verdünnte Lösung von Pyroxanthin jedoch intensiv gelb ist, so vermuthete Schweizer, das Pyroxanthin werde erst durch die Einwirkung des Kalis auf einen in der Flüssigkeit enthaltenen eigenthümlichen Körper gebildet. Letzteren erhielt er isolirt, indem er die erwähnte Flüssigkeit von der Destillation des rohen Holzgeistes mit überschüssigem Aether unter öfterem Umschütteln 24 Stunden lang zusammen stehen liefs; bei der Destillation der ätherischen Schicht blieb ein schweres bräunlich gefärbtes Oel, welches wiederholt mit Wasser gewaschen, dann durch Destillation mit Wasser von einem dunkelbraunen Harz getrennt und nochmals mit Wasser rectificirt wurde. So erhielt er eine Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, unangenehm nach geräucherten Fischen riecht, beifsend schmeckt, in Wasser schwierig aber vollständig löslich ist und sich aus der gesättigten heifsen Lösung bei dem Erkalten theilweise ausscheidet, in Weingeist, Holzgeist und Aether leicht löslich ist, und

(1) Ann. Ch. Pharm. XXI, 143. — (2) Aus Nr. 21 der Mittheil. der naturforsch. Gesellsch. in Zürich, in J. pr. Chem. XLIV, 129.

ohne bedeutende Zersetzung nicht für sich destillirt werden kann. Namentlich unter dem Einflufs von Luft und Licht färbt sie sich gelblich; bei — 28° gesteht sie zu einer weifsen fettartigen Masse. Kali, Baryt und Kalk bewirken mit der wässerigen oder geistigen Lösung Bildung von Pyroxanthin, kohlens. Alkalien dieselbe in der Wärme; Ammoniak dieselbe in der Kälte erst nach mehreren Stunden, beim Sieden in einigen Minuten. Aufser dem Pyroxanthin entsteht bei dieser Zersetzung ein indifferentes Harz und eine flüchtige Säure, welche Quecksilberoxydulsalze äufserst leicht reducirt.

Einwirkung von Chlor auf Holzgeist.

Bouis (1) hat die Einwirkung von Chlor auf (reinen?) Holzgeist untersucht. Trocknes Chlorgas wird im zerstreuten Licht von Holzgeist absorbirt; die Flüssigkeit erhitzt sich, und färbt sich vorübergehend rosenroth; es entwickelt sich Salzsäure, ein mit grüner Farbe brennendes Gas und später Kohlensäure. Unterbricht man die Einwirkung, wenn eine ölige Schicht unten im Gefäfs sich absetzt, so findet man nach einigen Stunden eine grofse Menge trichterförmiger, dem Chlornatrium ähnlicher, Krystalle; die Schicht öliger Flüssigkeit, in welcher sie entstanden, wird in flachen Gefäfsen der Luft ausgesetzt fest, unter Ausstofsung eines starken, die Augen reizenden Geruchs. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, unveränderlich an der Luft, flüchtig; sie lassen sich gleich der Benzoësäure durch ungeleimtes Papier hindurch sublimiren, und zeigen sich dann als lange prismatische Nadeln. Sie schmelzen gegen 50°, fangen an zu sieden gegen 75°, aber der Siedepunkt steigt fortwährend. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{10}Cl_2O_4$. Bouis bezeichnet sie als *chloromésitate de méthyléne;* er glaubt, dafs dieser Körper aus *Methylal* $C_6H_8O_4$ entstehe ($2[C_6H_8O_4] + Cl_8 = C_{10}H_{10}Cl_2O_4 + 2\ CO_2 + 6\ ClH$); das Methylal

(1) Ann. ch. phys. [3] XXI, 111; J. pr. Chem. XLII, 301; im Ausz. Compt. rend. XXV, 256; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 316; Pharm. Centr. 1847, 815. 902.

könne entstehen aus dem Holzgeist unter dem Einflufs des Chlors ($3[C_2H_4O_2] + Cl_2 = C_6H_8O_4 + 2 HCl + 2 HO$) oder, bei der wechselnden Zusammensetzung und den Schwierigkeiten der Reinigung des käuflichen Holzgeistes, vielleicht auch schon fertig gebildet in diesem enthalten sein. Die besprochenen Krystalle scheinen von Kali und Ammoniak nur schwierig angegriffen zu werden; Salpetersäure löst sie auf; mit Schwefelsäure geben sie eine Lösung, welche sich nach einiger Zeit schön rosenroth und bei geringer Erwärmung sogleich schwarz färbt. Trocknes Chlor wirkt auf die trocknen Krystalle im zerstreuten Licht nicht ein; im direkten Sonnenlicht wird es von ihnen rasch absorbirt und bildet eine ölige, erstickend riechende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit. — Bei längerer Einwirkung von Chlor auf Holzgeist verschwinden die schon gebildeten Krystalle, und die ganze Flüssigkeit wird ölig. Als Endproduct bildet sich eine ölartige Flüssigkeit, welche gewaschen und getrocknet eine der Formel $C_6H_3Cl_3O_2$ entsprechende Zusammensetzung ergab. Wird diese ölartige Flüssigkeit (deren Dampf die Augen stark reizt und auf die Haut ätzend wirkt) ungewaschen der Luft ausgesetzt, so gesteht sie zu weifsen, perlmutterglänzenden, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Krystallen; die wässerige Lösung wird durch salpeters. Silberoxyd nicht gefällt und aus ihr lassen sich die Krystalle grofs und regelmäfsig ausgebildet erhalten, welche so dargestellt nur schwach riechen. Diese Krystalle schmelzen gegen 35°, fangen an zu kochen gegen 90°, und zersetzen sich dabei unter Steigen des Siedepunkts. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_2Cl_4O_2 + 8 HO$. Die Alkalien wirken heftig auf sie ein. Im luftleeren Raum verwittern sie unter Wasserverlust; mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt geben sie eine farblose flüchtige Flüssigkeit $C_6H_2Cl_4O_2$, welche an der Luft unter Anziehung von Wasser zu Krystallen wird. Die Verbin-

Einwirkung von Chlor auf Holzgeist.

dungen $C_6H_3Cl_3O_2$ und $C_6H_2Cl_4O_2$ lassen sich als Aceton betrachten, in welchem Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist.

Methyl. Hinsichtlich eines Körpers von der Zusammensetzung des hypothetischen Methyls vergl. unten die Zersetzung des Cyanäthyls durch Kalium.

Jodmethyl. Jodmethyl (C_2H_3J) wird nach Pierre (1) durch hineingeleitetes Chlorwasserstoffgas nicht angegriffen; leitet man hingegen an einem wenig erleuchteten Ort langsam Chlor in Jodmethyl, welches mit einer Schicht Wasser bedeckt ist, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich braun und es entwickelt sich reines Chlormethylgas (C_2H_3Cl) unter Absatz von Jod.

Brommethyl. Pierre (2) hat auch Brommethyl (C_2H_3Br) untersucht. 50 Gew. Th. Brom werden vorsichtig (in kleinen Parthien) in 200 gereinigtem Holzgeist bei 5 bis 6° und bei Abschlufs direkten Sonnenlichts gelöst; in einer tubulirten Retorte werden, bei einer Temperatur unter 5°, 7 Phosphor allmälig zugesetzt, und im Wasserbad langsam erhitzt; bei 7 bis 8° beginnt die Einwirkung und Erwärmung bis zum Schmelzen des Phosphors; von der erkalteten Flüssigkeit nimmt man die entstandene strohgelbe Schicht ab, und destillirt sie vorsichtig mit dem was etwa schon vorher überdestillirte; das Destillat wird mit sehr schwach alkalischem und mit reinem Wasser bei 0° gewaschen, mit Chlorcalcium bei 0° getrocknet, und bei einer 20 bis 22° nicht übersteigenden Temperatur im Wasserbad rectificirt. Man erhält eine farblose, neutrale, stark riechende Flüssigkeit von 1,664 spec. Gew., welche bei ungefähr 13° unter 759mm Druck siedet und bei — 35°,5 noch ebenso durchsichtig und flüssig ist. Die Analyse entsprach der Formel C_2H_3Br.

Cyanmethyl. Ueber Cyanmethyl und seine Zersetzung durch wässeriges Kali vergl. S. 547, über seine Bildung bei den Nitrylen S. 592.

(1) Aus Recueil des trav. de la soc. d'émulat. pour les sc. pharm., Juillet 1847, 3, in J. pharm. [3] XIII, 156. — (2) Aus Recueil etc., Octobre 1847, 172, in J. pharm. [3] XIII, 157.

J. S. Muspratt (1) hat gefunden, dafs starke Salpetersäure mit Schwefelcyanmethyl ($C_4H_3S_2N$, erhalten als schwere ölartige Flüssigkeit von widrigem lauchartigem Geruch durch Destillation gleicher Volume der gesättigten Lösungen von methylätherschwefels. Kalk und von Schwefelcyankalium in einer geräumigen Retorte) *Methylunterschwefelsäure* bildet (dieselbe Säure, welche Kolbe früher aus der Chlorkohlenunterschwefelsäure, $C_2\,Cl_3\,S_2\,O_5$, HO darstellte, indem er sie in Berührung mit Zink der Einwirkung des electrischen Stroms aussetzte). Bezüglich der Darstellung der Säure und der Salze gilt das weiter unten bei der Aethylunterschwefelsäure in dieser Hinsicht Angegebene. Die Methylunterschwefelsäure ist geruchlos, und verträgt eine hohe Temperatur ohne Zersetzung. — Das Barytsalz ist leicht in Wasser löslich, und wird aus dieser Lösung durch Weingeist gefällt; im luftleeren Raum getrocknet ist es BaO, $C_2H_3S_2O_5$ + HO (HO entweicht bei 100°). — Das Bleioxydsalz krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schönen rhombischen Prismen, PbO, $C_2\,H_3\,S_2\,O_5$ + HO; das Wasser verliert es beim Erhitzen unter Aufblähen. — Das Kupferoxydsalz wird in schönen Krystallen, CuO, $C_2H_3S_2O_5$ + 5 HO, bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung erhalten.

Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelcyanmethyl. — Methylunterschwefelsäure.

Bei Behandlung von Zweifach-Schwefelmethyl mit Salpetersäure erhielt Muspratt *Sulfmethylschwefelsäure*; das Bleisalz krystallisirt in schönen rhombischen Tafeln, PbO, $C_2\,H_3\,S_2\,O_4$ + HO, aus welchen beim Erhitzen wässerige Dämpfe von durchdringendem Geruch entweichen (2).

Einwirkung der Salpetersäure auf Zweifach-Schwefelmethyl. — Sulfmethylschwefelsäure.

Zeise (3) und später Cahours (4) haben durch Einwirkung von Jod auf die Lösung des methylxanthons. Kali's

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 251; Chem. Soc. Qu. J. I, 45; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 273; J. Pharm. [3] XIII, 302. — (2) Mehrere Chemiker sind der Ansicht, die Sulfäthylschwefelsäure sei im hypothetisch-wasserfreien Zustand $C_4H_5S_2O_5$; die Sulfmethylschwefelsäure müfste dann $C_2\,H_3\,S_2\,O_5$ und gleich zusammengesetzt mit der vorhergehenden Säure sein. — (3) Ber. der dänischen Acad., April 1846, 55; Ann. Ch. Pharm. LXII, 375; J. pr. Chem. XL, 292; Pharm. Centr. 1847, 426; Ann. ch. phys. [3] XX, 121; Berzelius' Jahresber. XXVII, 549. — (4) Compt. rend. XXIII, 821; Ann. ch. phys. [3] XIX, 158; J. pr. Chem. XL, 335; Pharm. Centr. 1847, 183; Berzelius' Jahresber. XXVII, 549.

Bildung des Methyloxyd-Schwefelkohlenstoffs.

($KO, C_2H_3O, 2\ CS_2$) Methyloxyd-Schwefelkohlenstoff (Methyloxyd-Sulfocarbonat, C_2H_3O, CS_2) hervorgebracht. Desains (1) ist der Ansicht, das erste Resultat der Einwirkung sei hier die Entstehung von Jodkalium und einer Verbindung $C_4H_3S_4O_2$, aus welcher erst bei der Destillation Methyloxyd-Schwefelkohlenstoff entstehe (vergl. unten bei der entsprechenden Aethylverbindung). Die Verbindung $C_4H_3S_4O_2$ wird nach ihm bei der Einwirkung einer Lösung von Jod in Holzgeist auf eine wässerige Lösung von methylxanthons. Kali in der Form öliger Tropfen erhalten, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der angegebenen Formel entsprach.

Einwirkung von Chlor auf oxalsaures Methyloxyd.

Cahours (2) hat gefunden, dafs Chlor unter dem Einflufs direkten Sonnenlichts das oxals. Methyloxyd ($C_4H_3O_4$) rasch in die von Malaguti aufgefundene Verbindung $C_4HCl_2O_4$ verwandelt; bei weiterer Einwirkung verschwindet diese und geht über in einen festen, in perlmutterglänzenden weifsen Blättchen krystallisirenden Körper $C_4Cl_3O_4$. Erwärmt schmilzt dieser und sublimirt dann unter Zersetzung eines Theils und unter Entwickelung von Chlorkohlenoxydgas (COCl). Wird der Dampf dieses Körpers durch eine auf 350° bis 400° erhitzte Glasröhre geleitet, so zerfällt er vollkommen in Chlorkohlenoxyd und Kohlenoxyd ($C_4Cl_3O_4 = 3\ COCl + CO$). Aceton und Aether zersetzen diesen Körper rasch, unter Entwickelung von Chlorkohlenoxyd und unter Bildung flüssiger oder schleimiger nicht genauer untersuchter Verbindungen. Fixe Alkalien in wässeriger Lösung geben damit Chloralkalimetall, kohlens. und oxals. Alkali. Trocknes Ammoniakgas verwandelt ihn in ein Gemenge von Chlorammonium und Carbamid. Anilin und Nicotin zersetzen ihn rasch; die Producte sind nicht untersucht. Die verschiedenen Al-

(1) Ann. ch. phys. [3] XX, 496; J. pr. Chem. XLII, 292; im Ausz. Compt. rend. XXIII, 1089; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 325; Pharm. Centr. 1847, 806. — (2) Ann. ch. phys. [3] XIX, 342; J. pr. Chem. XL, 425; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 312; Pharm. Centr. 1847, 375.

kohole zersetzen ihn heftig, unter Entwickelung von Wärme und von Chlorkohlenoxydgas; Wasser scheidet dann ölige Producte ab, welche zur Entfernung von Salzsäure wiederholt gewaschen und durch Digestion mit Chlorcalcium getrocknet werden. — Bei Anwendung von Alkohol erhält man so ein öliges Product, welches bei 92° zu sieden anfängt, dessen Siedepunkt aber bis 190° allmälig steigt. Das im Anfang Ueberdestillirende giebt mehrmals rectificirt eine farblose, zwischen 94 und 96° kochende Flüssigkeit von heftigem, die Augen reizendem Geruch, $C_6H_5ClO_4$, also von der Zusammensetzung des ameisens. Aethyloxyds, worin 1 H durch 1 Cl vertreten ist. Das bei 187 bis 188° Ueberdestillirende ist Oxaläther, $C_6H_5O_4$. Die Einwirkung von Alkohol auf $C_4Cl_3O_4$ scheint also zu sein : $C_4Cl_3O_4 + 2\,C_4H_6O_2 = 2\,ClH + C_6H_5O_4 + C_6H_5ClO_4$. — Bei Anwendung von Holzgeist wird ein öliges Product erhalten, dessen Siedepunkt von 80 auf 162° steigt; die bei 78 bis 82° überdestillirende wasserhelle, erstickend riechende Flüssigkeit hat die Zusammensetzung des ameisens. Methyloxyds, worin 1 H durch 1 Cl ersetzt ist : $C_4H_3ClO_4$; die bei 162° überdestillirende ist oxals. Methyloxyd, $C_4H_3O_4$. — Das bei Anwendung von Fuselöl erhaltene ölige Product besteht aus einer bei 150 bis 160° siedenden Flüssigkeit (wahrscheinlich ebenso substituirtem ameisens. Amyloxyd, $C_{12}H_{11}ClO_4$) und bei 260° siedendem oxals. Amyloxyd $C_{12}H_{11}O_4$ (1).

Einwirkung von Chlor auf oxalsaures Methyloxyd.

Nach Cahours absorbirt das ameisens. Methyloxyd, besonders im directen Sonnenlicht, Chlorgas anfangs rasch, später langsamer, und 10 bis 15 Tage bei starker Beleuchtung sind nothwendig, bis die Einwirkung auf 20 bis 25 Grm. Substanz beendet ist. Die entstehende, von absorbirtem

Einwirkung von Chlor auf ameisens. Methyloxyd.

(1) In den Siedepunkten der verschiedenen Ameisenätherarten und der hier besprochenen Substitutionsproducte derselben zeigt sich eine einfache Regelmäfsigkeit (für dieselbe Zusammensetzungsdifferenz findet sich übrigens in andern Fällen eine andre Siedepunkts-Differenz) :

$C_4H_4O_4$	33°	45	$C_6H_6O_4$	55°	41	$C_{12}H_{12}O_4$	116°	44
$C_4H_3ClO_4$	78		$C_6H_5ClO_4$	96		$C_{12}H_{11}ClO_4$	160	

Einwirkung von Chlor auf ameisens. Methyloxyd.

Chlor gelbe, Flüssigkeit wird bei der Destillation farblos; das meiste geht zwischen 176 und 190° über und wird durch wiederholte Rectification zu einer farblosen, zwischen 180 und 185° siedenden Flüssigkeit von 1,724 spec. Gew. bei 12° und starkem erstickendem Geruch; es ist $C_4Cl_4O_4$, ameisens. Methyloxyd worin aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, ein mit Chlorkohlenoxyd (C ClO) polymerer Körper. In letzteres Gas geht $C_4Cl_4O_4$ über, wenn es einer Hitze von 320 bis 350° ausgesetzt wird. Mit Alkohol oder Holzgeist erhitzt es sich; Zusatz von Wasser zu der Mischung scheidet die oben besprochenen Verbindungen $C_6H_5ClO_4$ oder $C_4H_3ClO_4$ aus. Wässerige, selbst concentrirte, Kalilösung zersetzt es nicht; wässeriges Ammoniak sogleich selbst in der Kälte unter Wärmeentwickelung, Bildung von Chlorammonium, und Abscheidung weifser, perlmutterglänzender, in Wasser unlöslicher, in Aether löslicher Schuppen, welche Chloracetamid, $C_4H_2Cl_3NO_2$, sind.

Salicylsaures Methyloxyd. Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure.

Wenn man, nach Cahours (1), salicyls. Methyloxyd ($C_{16}H_8O_6$) tropfenweise in eine Mischung gleicher Theile rauchender Schwefel- und Salpetersäure einträgt, und Erwärmung durch Zusatz von kaltem Wasser verhütet, so erhält man eine durchsichtige tief orangegelbe Flüssigkeit. Fügt man, sobald der letzte Tropfen salicyls. Methyloxyd sich nicht mehr löst, noch etwas von der Säuremischung zu, schüttelt bis zur vollständigen Auflösung, und verdünnt nach einigen Minuten mit dem 7- bis 8fachen Volum Wasser, so scheidet sich ein fester hellgelber Körper aus, welchen man durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhält (in der alkoholischen Mutterlauge bleibt eine unten zu besprechende Substanz gelöst). So gereinigt bildet er schwachgelbliche Schuppen; er ist schwerer als Wasser, und schmilzt bei 124 bis 125° zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten faserig erstarrt. Seine Zusammensetzung ist $C_{16}H_6(NO_4)_2O_6$, salicyls. Methyloxyd,

(1) In der S. 387 angeführten Abhandlung. Im Ausz. Compt. rend. XXVII, 485; Instit. 1848, 351.

Salicylsaures Methyloxyd. Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure.

worin 2 H durch 2 NO_4 ersetzt sind; in Beziehung darauf, dafs sich das salicyls. Methyloxyd wie eine Säure verhält (von dem Vorkommen in *Gaultheria procumbens* Gaultheriasäure genannt), nennt ihn Cahours *Binitrogaultheriasäure (acide gaulthérique binitrique)*. Bei dem Auflösen in heifser etwas überschüssiger Ammoniakflüssigkeit bildet er ein bei langsamem Erkalten in gelben Nadeln krystallisirendes Salz, $NH_4O, C_{16}H_5(NO_4)_2O_5$, welches in kaltem Wasser wenig, in heifsem sehr löslich ist, und in verdünnter Lösung mit salpeters. Silberoxyd versetzt ein chromgelbes Silberoxydsalz von entsprechender Zusammensetzung giebt. — Wird die Binitrogaultheriasäure in einem kleinen verschlossenen Gefäfs mit Vorsicht erhitzt, so sublimirt sie unzersetzt zu kleinen glänzenden Blättchen; rasch erhitzt zersetzt sie sich. — In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich, bis zu 30 oder 40° erwärmt, unzersetzt, und wird durch Wasser wieder abgeschieden; bei Erwärmung auf 75 bis 80° tritt hingegen eine heftige Einwirkung ein, Kohlensäure entwickelt sich, die Flüssigkeit wird roth; läfst man die Temperatur (durch Eintauchen in Wasser) nicht höher steigen, so findet nur diese Entwickelung von Kohlensäure statt; Zusatz von Wasser trübt dann die Flüssigkeit, und bei dem Erkalten setzen sich kleine gelbe Nadeln ab, welche in Alkohol und Wasser in der Hitze leicht löslich sind und bei dem Erkalten sich wieder abscheiden. Steigt die Temperatur über 100°, so entwickelt sich auch schweflige Säure, die Flüssigkeit schwärzt sich, und Wasser scheidet daraus nur braune amorphe Flocken ab. — Gewöhnliche oder rauchende Salpetersäure löst bei 30 bis 40° die Binitrogaultheriasäure ohne Zersetzung (Wasser scheidet diese wieder ab), aber bei dem Kochen wird letztere ganz in Pikrinsäure verwandelt. — Wässerige Alkalien lösen sie in der Kälte ohne Zersetzung, unter Bildung krystallisirbarer Salze; bei dem Kochen mit verdünnter Kalilauge wird aber die Säure zersetzt, und man erhält ein nur wenig lösliches, prächtig rothes Salz, welches mit verdünnter Salpetersäure

Salicylsaures Methyloxyd. Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure.

behandelt gelb wird und bei Anwendung von hinlänglich viel Wasser sich gänzlich löst; bei dem Erkalten dieser Flüssigkeit setzt sich ein krystallinisches chromgelbes Salz ab, welches mit kaltem Wasser gewaschen werden kann. Das rothe Salz ist 2 KO, $C_{14}H_3(NO_4)_2O_5$, es detonirt auf glühenden Kohlen und scheint durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Kalilauge ganz zersetzt zu werden; das gelbe Salz ist KO, $C_{14}H_3(NO_4)_2O_5$. Aus beiden Salzen scheidet concentrirte Schwefelsäure eine in kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht lösliche *Binitrosalicylsäure*, $C_{14}H_4(NO_4)_2O_6$, Salicylsäure worin 2 H durch 2 (NO_4) ersetzt sind; diese Säure krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln oder kleinen harten Prismen, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei wenig erhöhter Temperatur, und sublimirt vorsichtig erhitzt ohne Zersetzung; sie giebt mit Eisenoxydsalzen kirschrothe Färbung, sie löst sich in Schwefelsäure bei niedriger Temperatur ohne Zersetzung (Wasser scheidet sie wieder ab) während sie bei höherer zersetzt wird, sie wird durch concentrirte Salpetersäure bei dem Kochen in Pikrinsäure verwandelt. Sie giebt ein in kleinen gelben Nadeln krystallisirendes Ammoniaksalz NH_4O, $C_{14}H_3(NO_4)_2O_5$; verdünnt und erwärmt löst sie kohlens. Silberoxyd, und bei dem Erkalten setzt sich das wasserfreie Silberoxydsalz in krystallinischen Körnchen ab; mit Barytwasser giebt sie einen orangegelben Niederschlag; mit Natron ein in seidenglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz. Wird sie in Weingeist gelöst, trockene Salzsäure bei Siedehitze eingeleitet, die Flüssigkeit bei schwachem Kochen auf die Hälfte eingedampft und dann Wasser zugesetzt, so scheidet sich die Verbindung C_4H_5O, $C_{14}H_3(NO_4)_2O_5 = C_{18}H_8(NO_4)_2O_6$ als ein schweres bald erstarrendes Oel ab, welches mit Wasser gewaschen und nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in ähnlichen kleinen Tafeln erhalten wird, wie die Binitrogaultheriasäure; dieser letztern ähnlich bildet auch die obengenannte Verbindung mit Alkalien krystallisirbare Salze;

sie schmilzt bei wenig erhöhter Temperatur und erstarrt faserig, nach etwas längerem Schmelzen bleibt sie lange flüssig und erstarrt dann harzartig; mit concentrirter Kalilauge giebt sie wieder binitrosalicyls. Kali.

In der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher die Binitrogaultheriasäure krystallisirte (Seite 676), bleibt eine Substanz gelöst, welche durch Abdampfen krystallisirt, durch Behandlung mit wenig kaltem Alkohol (worin sie sich leicht löst, unter Zurückbleiben der Binitrogaultheriasäure) und freiwilliges Verdunsten desselben in durchsichtigen gelben Tafeln reiner erhalten werden kann. Sie ist $C_{16}H_5(NO_4)_3O_6$ (salicyls. Methyloxyd oder Gaultheriasäure, worin 3 H durch 3 (NO_4) ersetzt sind), aber stets begleitet von Pikrinsäure. — Auf die mit dem salicyls. Methyloxyd isomere Anissäure wirkt die Mischung von rauchender Schwefel- und Salpetersäure ganz anders ein (vergl. Seite 536).

Cyanurs. Methyloxyd stellte Wurtz (1) dar durch Destillation von cyanurs. oder cyans. Kali mit methylätherschwefels. Kali. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt bildet es kleine farblose, gegen 140° schmelzende, bei 295° verdampfende Krystalle; die Dampfdichte wurde = 5,98 gefunden; der Formel 3 C_2H_3O, $C_6N_3O_3$ entspricht bei einer Condensation des Dampfes auf 4 Vol. die berechnete Dampfdichte 5,94. Cyanursaures Methyloxyd.

Cyans. Methyloxyd erhält man nach demselben (2) durch Destillation von cyans. Kali mit einem methylätherschwefels. Alkali, und Trennung des flüchtigeren Theils des Destillats von dem zugleich entstehenden cyanurs. Methyloxyd, als eine sehr flüchtige Flüssigkeit, C_2H_3O, C_2NO, welche mit Ammoniak eine krystallisirbare Substanz $C_4H_6N_2O_2$ giebt, mit Wasser unter Entwickelung von Kohlensäure einen krystallisirbaren Körper $C_6H_8N_2O_2$, Cyansaures Methyloxyd.

(1) Compt. rend. XXVI, 368; Pharm. Centr. 1848, 331. — (2) Compt. rend. XXVII, 241; Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 117; J. pr. Chem. XLV, 316; Pharm. Centr. 1848, 808.

welcher mit dem Product der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf cyans. Aethyloxyd isomer ist. Dem letzteren, weiter unten zu besprechenden, verhält sich das cyans. Methyloxyd bezüglich der Zersetzungsproducte ganz analog.

Chloroform. Ueber die Darstellung des Chloroforms (welches nach Huttmann (1), unter Berufung auf Porta's *Magia naturalis* [1567] und Scott's Briefe über Dämonologie, schon in früherer Zeit bekannt und als betäubendes Mittel angewandt worden sein soll) sind viele Arbeiten publicirt worden. Die Darstellung aus Weingeist mittelst Chlorkalk wurde beschrieben von Soubeiran (2), Meurer (3), Laroque und Huraut (4), Godefrin (5), Carl (6), und die im Grofsen von L. Kefsler (7); die aus einer Mischung von Chloräthyl und Weingeist mittelst Chlorkalk von Pierloz-Feldmann (8); die aus essigs. Natron mittelst Chlorkalk von R. Böttger (9); die aus essigs. Natron mittelst unterchlorigs. Natron von Reich (10). Ueber die Resultate prüfender Versuche hinsichtlich der Bereitung aus Weingeist oder aus essigs. Natron mittelst Chlorkalk hat Wackenroder (11) berichtet, hinsichtlich der aus Weingeist, Aceton und Holzgeist mittelst Chlorkalk Siemerling (12). (Bei allen Darstellungsarten des Chloroforms ist ein Ueberschufs von Kalk beim Chlorkalk wesentlich, Zusatz von Kalkmilch deshalb nützlich; der Absatz ist krystallinisch und eine

(1) J. chim. méd. [3] IV, 476. — (2) Compt. rend. XXV, 799; J. pharm. [3] XII, 427; J. chim. méd. [3] IV, 5; Pharm. Centr. 1848, 41; Arch. Pharm. [2] LIII, 274. — (3) Arch. Pharm. [2] LIII, 282; Pharm. Centr. 1848, 154. — (4) J. pharm. [3] XIII, 97; J. chim. méd. [3] IV, 150; Compt. rend. XXVI, 103; Instit. 1848, 38; J. pr. Chem. XLIII, 396; Pharm. Centr. 1848, 202. — (5) J. pharm. [3] XIII, 101; Pharm. Centr. 1848, 202. — (6) Pharm. Centr. 1848, 236. — (7) J. pharm. [3] XIII, 161; Pharm. Centr. 1848, 311. — (8) J. chim. méd. [3] IV, 309; Instit. 1848, 196; Pharm. Centr. 1848, 330; Arch. Pharm. [2] LVI, 185; J. pr. Chem. XLIV, 244. — (9) Polytechn. Notizblatt 1848, Nr. 1. — (10) Gewerbvereinsblatt der Prov. Preufsen, 1848, Nr. 2; Arch. Pharm. [2] LV, 65. — (11) Arch. Pharm. [2] LIII, 273. — (12) Arch. Pharm. [2] LIV, 23.

Verbindung von Chlorcalcium mit kohlens. Kalk, welche durch Waschen mit Wasser zersetzt wird.) Chloroform.

Soubeiran (a. a. O.) prüft die Reinheit des Chloroforms darnach, ob es in einer Mischung gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Wasser untersinkt; L. Kefsler (1) hat auf die Verfälschung mit Aether aufmerksam gemacht, und bemerkt, dafs das Chloroform mit der Soubeiran'schen Probeflüssigkeit geschüttelt nicht an Volum abnehmen dürfe, was Gehalt an Alkohol anzeige; nach Mialhe (2) bleibt das reine Chloroform in Wasser gegossen klar, das alkoholhaltige wird opalisirend; nach Cattel (3) färbt sich das alkoholhaltige mit Chromsäure oder zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure grün, das reine nicht.

Das spec. Gew. des Chloroforms fand Swan (4) 1,493 bis 1,497; Morson (5) giebt an, dafs es sich unter dem Einflufs von Luft und Licht, mit Bildung von Chlor, Salzsäure und anderer Producte, zersetze, unter Wasser aufbewahrt aber nicht.

Jodoform; Zersetzungsproducte desselben.

Wenn man, nach St. Evre's (6) Angabe, Cyangas in eine alkoholische Lösung von Jodoform leitet, bis es nicht mehr aufgenommen wird, so tritt Erwärmung und violette Färbung ein; in der Ruhe setzen sich dann prismatische goldgelbe, weinblattförmig gruppirte Krystalle ab. Durch Behandlung mit kaltem verdünntem Weingeist kann man aus dieser krystallinischen Masse zwei verschiedene metallglänzende Substanzen gewinnen, eine violette, $C_4HJ_2N = C_2HJ_2Cy$, und eine grünlich-goldgelbe, welche noch weniger Jod enthält.

Ueber Bromoform vergl. S. 501.

(1) J. chim. méd. [3] IV, 398; auch in der oben angef. Abhandl. — (2) J. chim. méd. [3] IV, 279. — (3) J. chim. méd. [3] IV, 257. 401; J. pharm. [3] XIII, 359; J. pr. Chem. XLIV, 246; Arch. Pharm. [2] LVI, 322; Pharm. Centr. 1848, 591. — (4) Phil. Mag. [3] XXXIII, 38. — (5) Pharm. J. Trans. VIII, 69; Pharm. Centr. 1848, 831. — (6) Compt. rend. XXVII, 533.

Aethylverbindungen und dahin Gehöriges. Alkohol.

Wackenroder (1) hat seine Erfahrungen über die Bereitung des absoluten Alkohols mittelst Aetzkalk mitgetheilt; er fand das spec. Gew. desselben 0,7905 bis 0,7897 bei 21°. — Verschiedene Methoden zur Darstellung des *spiritus vini alkoholisatus* hat Mohr (2) geprüft.

Mischungen von Alkohol und Wasser.

Drinkwater (3) hat das spec. Gewicht des reinen Alkohols und solcher Mischungen mit Wasser, welche bis 10 Gewichtsprocent Alkohol enthalten, untersucht; alle Bestimmungen des spec. Gewichts gelten für 15°,6 (ohne Zweifel bezogen auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit). Durch wiederholte Digestion des Alkohols mit frisch geglühtem und rasch gepulvertem Aetzkalk wurde das spec. Gewicht bis auf 0,79381 heruntergebracht, welches als das des wasserfreien Alkohols betrachtet wurde. Im Folgenden ist das spec. Gewicht B der wässerigen Mischungen, welche A Gewichtsprocente Alkohol enthalten, angegeben:

A	0,5	1	2	3	4	5
B	0,99905	0,99813	0,99629	0,99454	0,99283	0,99121
A	6	7	8	9	10	
B	0,98963	0,98813	0,98668	0,98527	0,98389	

Die Zusammensetzung des Weingeists, auf welchen sich die Besteuerung geistiger Flüssigkeiten in England bezieht *(proof-spirit)*, und welcher nach Parlamentsacte bei 51° F. das spec. Gewicht $\frac{12}{13}$ von dem des Wassers haben soll, fand Drinkwater zu 49,24 Gew. Proc. Alkohol.

Fownes (4) hat das spec. Gewicht der Mischungen von Wasser und Alkohol mit folgenden Resultaten untersucht (die Mischung ist angegeben nach Gewichtsprocenten Alkohol A; die spec. Gew. B gelten für 15°,6):

A	B	A	B	A	B	A	B
5	0,9914	30	0,9578	55	0,9069	80	0,8483
10	0,9841	35	0,9490	60	0,8956	85	0,8357
15	0,9778	40	0,9396	65	0,8840	90	0,8228
20	0,9716	45	0,9292	70	0,8721	95	0,8089
25	0,9652	50	0,9184	75	0,8603	100	0,7938

(1) Arch. Pharm. [2] L, 162. — (2) Arch. Pharm. [2] LIV, 295; Pharm. Centr. 1848, 685. — (3) Phil. Mag. [3] XXXII, 123; Chem. Soc. Mem. III, 447; Pharm. J. Trans. VII, 488; Pharm. Centr. 1848, 342. — (4) Pharm. J. Trans. VII, 375.

Bestimmung des Alkoholgehalts in Mischungen.

Despretz (1) hat, in Gemeinschaft mit Pouillet und Babinet, der Pariser Academie Bericht abgestattet über zwei Instrumente, den Alkoholgehalt geistiger Flüssigkeiten zu bestimmen, welchen lösliche, das specifische Gewicht vergröfsernde Substanzen zugesetzt sind. Beide gründen sich darauf, dafs der Siedepunkt solcher Flüssigkeiten um so niedriger liegt, je mehr Alkohol sie enthalten, und beide sind als *Ebullioscop* bezeichnet. Bei Brossard-Vidal's Instrument (2) taucht in die zu untersuchende Flüssigkeit ein Thermometer von grofsen Dimensionen, in dessen Röhre das Quecksilber einen Schwimmer trägt, welcher mit einer über eine Rolle geschlungenen und durch ein leichteres Gegengewicht gespannt gehaltenen Schnur versehen ist; an der Rolle ist ein Zeiger, und je nach dem verschiedenen Stand des Quecksilbers in der Thermometerröhre zeigt dieser auf einen andern Punkt einer empirisch graduirten Scale (wie bei Hooke's Radbarometer). Conaty's Ebullioscop ist ein gewöhnliches Thermometer, dessen Scale aber unmittelbar den Alkoholgehalt einer Mischung angiebt, in welche während des Siedens das Instrument taucht; die Scale ist aufserdem beweglich, um je nach dem verschiedenen Barometerstand gestellt werden zu können und eine weitere Correction hierfür überflüssig zu machen. — Beide Vorrichtungen sollen den Alkoholgehalt einer Flüssigkeit bis auf 1 bis 2 Hunderttheile genau angeben, und das Conaty'sche bequemer sein.

Ure (3) fand den Gebrauch des Brossard-Vidal'schen Instruments nicht vortheilhaft, und construirte selbst ein anderes, dem Conaty'schen ähnliches. Wir verweisen bezüglich des Details in der Anwendung auf seine Abhandlung, und geben aus dieser noch folgende Beobachtungen des Siedepunkts A (bei 29,5 engl. Zoll Bar.

(1) Compt. rend. XXVII, 374. — (2) Eine genauere Beschreibung mit Abbildung findet sich in Pharm. J. Trans. VII, 166. - (3) Pharm. J. Trans. VII, 166; Pharm. Centr. 1847, 822.

Stand?) für Mischungen von Alkohol und Wasser von dem spec. Gew. B (bei 15°,5?).

A	81°,4	82°,1	82°,5	83°,3	84°,1	85°,3	87°,2	88°,8	91°,3	94°,4
B	0,9200	0,9321	0,9420	0,9516	0,9600	0,9665	0,9729	0,9786	0,9850	0,9920

Silbermann (1) hat vorgeschlagen, den Gehalt des wässerigen Weingeists an Alkohol durch Bestimmung der Ausdehnung durch die Wärme zu ermitteln, und ein zu diesem Zwecke eingerichtetes Instrument beschrieben.

Alkoholate. Bedenken, ob die als Alkoholate (Verbindungen von Alkohol mit wasserfreien Salzen) beschriebenen Körper nicht eigentlich Gemenge von Krystallen eines wasserhaltigen Salzes mit einer alkoholischen Lösung des Salzes seien, hat Einbrodt (2) erhoben.

Selenmercaptan. Selenäthyl - Selenwasserstoff (Selenmercaptan) wurde von C. Siemens (3) dargestellt. Selenkalium - Selenwasserstoff (KSe + HSe, bereitet durch Sättigen von Kalilauge mit Selenwasserstoff unter gleichzeitiger Einleitung von Wasserstoff zur Abhaltung der Luft) wurde rasch mit einer concentrirten Lösung von ätherschwefels. Kalk gemischt und destillirt; zuerst wurde Schwefelwasserstoff frei, dann destillirte mit dem Wasser eine darin untergehende stinkende Flüssigkeit über, welche mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen das Selenmercaptan (C_4H_5Se, HSe) als den flüchtigeren Theil gab. Dieses ist farblos, den Kakodylverbindungen ähnlich stinkend, schwerer als Wasser in dem es sich nicht löst, weit unter 100° siedend, leicht entzündlich und mit intensiv hellblauer Flamme und unter Bildung von Dämpfen von seleniger Säure und von Selen verbrennend. Mit Quecksilberoxyd vereinigt es sich unter Zischen und Erhitzung zu einem gelben, leicht schmelzbaren, in heifsem Alkohol

(1) Compt. rend. XXVII, 418; Pharm. Centr. 1848, 906; Chem. Gaz. 1849, 25. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 115; Pharm. Centr. 1848, 206; Chem. Gaz. 1848, 85; J. pr. Chem. XLVI, 165. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXI, 360; im Ausz. J. pr. Chem. XL, 503; Pharm. Centr. 1847, 663.

löslichen und beim Erkalten sich amorph daraus abscheidenden Körper; die Lösung von Selenmercaptan in Alkohol giebt mit Quecksilberchlorid einen dicken gelben Niederschlag. — Die weniger flüchtige bei obiger Bereitung erhaltene Flüssigkeit ist entweder ein Gemenge von Selenmercaptan mit Zweifach-Selenäthyl, oder von Einfach- und Zweifach-Selenäthyl; sie ist gelb, schwerer als Wasser, sehr stinkend und ohne Wirkung auf Quecksilberoxyd.

Nicklès (1) hat die Krystallform zweier Substitutionsproducte des Aethers untersucht, der Verbindungen C_4Cl_5O und $C_4Cl_3Br_2O$. Beide Verbindungen sind isomorph, und gehören dem quadratischen System an; sie zeigen eine quadratische Pyramide P, deren Endecken manchmal durch 0P abgestumpft sind. Die Länge der Hauptaxe für P berechnet sich aus den von Nicklès mitgetheilten Messungen für beide Substanzen zu 0,952 (die Neigung der Flächen in den Seitenkanten von P ist = 106° 46′); die Pyramide ist also einem Reguläroctaëder sehr ähnlich, wie denn letzteres auch früher als die Krystallform dieser Substanzen irrig angegeben wurde. Beide sind spaltbar parallel 0P. Aether. Krystallform von Substitutionsproducten desselben.

Eine dem Chloräthyl, worin 4 H durch 4 Cl vertreten sind, isomere Flüssigkeit hat Pierre (2) bei Einwirkung von Chlor auf Oel des ölbildenden Gases (Flüssigkeit der holländischen Chemiker, Chlorelayl, $C_4H_4Cl_2$) hervorgebracht. Chlor wurde rasch während 10 bis 12 Stunden in 400—500 Grm. dieser Flüssigkeit, welche mit einer Wasserschicht bedeckt war, im directen Sonnenlicht unter Abkühlung eingeleitet, die untere Schicht nachher destillirt, und das bei 145—160° Uebergehende so lange mit Entfernung des zuerst und zuletzt Ueberdestillirenden rectificirt, bis der Siedepunkt constant war. Man erhält so eine Flüssigkeit von 1,66267 spec. Gew. bei 0°, welche ange- Chloräthyl; damit isomere Flüssigkeit.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXII, 28. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXI, 439; J. pr. Chem. XLIII, 301; im Ausz. Compt. rend. XXV, 430; Pharm. Centr. 1847, 799; 1848, 89.

nehm und etwas honigartig riecht, süfs und warm schmeckt, bei 0° flüssig bleibt und bei 153°,8 unter 763mm,4 Druck siedet, von der Zusammensetzung C_4HCl_5; die Dampfdichte wurde = 7,087 gefunden, 7,101 ist die für eine Condensation auf 4 Vol. berechnete. Mit weingeistiger Kalilösung giebt diese Verbindung Chlorkohlenstoff C_4Cl_4, Chlorkalium und Wasser.

Krystallform von $C_4Br_2Cl_4$ und C_4Cl_6. Nicklès (1) hat die Krystallform des Bromchlorkohlenstoffs ($C_4Br_2Cl_4$) untersucht, und sie mit der des Chlorkohlenstoffs C_4Cl_6 übereinstimmend gefunden. Von letzterem weifs man durch Brooke's (2) und Laurent's (3) Messungen, dafs er als gerades rhombisches Prisma ∞P (dessen Winkel 58° und 122° nach Brooke, 59° und 121° nach Laurent) krystallisirt, an welchem $\infty \breve{P} \infty$ auftritt und das brachydiagonale Doma $\breve{P} \infty$ (dessen Flächen oben und unten unter 59° 20′ nach Brooke, unter 59° 0′ nach Laurent geneigt sind), und wo also die Axenverhältnisse sind :

Brachydiagonale : Makrodiagonale : Hauptaxe $\begin{cases} = 0{,}554 : 1 : 1{,}804 \text{ nach Brooke,} \\ = 0{,}566 : 1 : 1{,}768 \text{ „ Laurent.} \end{cases}$

Jodäthyl. Chlor bildet nach Pierre (4) mit Jodäthyl (C_4H_5J) Chloräthyl (C_4H_5Cl) und Jod.

Schwefeläthyl. Bei etwas raschem Einleiten von Chlor in Schwefeläthyl (C_4H_5S), selbst an einem sehr wenig erleuchteten Ort und bei Abschlufs der Luft, erhitzt sich nach Pierre (5) die Flüssigkeit, und manchmal tritt selbst Entzündung in ihr ein (wefshalb die Anwendung gröfserer Mengen zu vermeiden ist); es bildet sich Chloräthyl (C_4H_5Cl), und etwas Schwefel setzt sich ab. Die Bildung von Chlorschwefel ist hierbei nicht leicht zu vermeiden und bei zu rasch geführter Operation bildet sich aufserdem $C_4H_4Cl_2$.

Cyanäthyl. Ueber Cyanäthyl und seine Zersetzung durch wässeriges Kali vergl. S. 552.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXII, 30. — (2) Annals of philosophy XXIII, 364. — (3) Quesneville's revue scientifique, IX, 33. — (4) Aus Recueil etc. (vgl. S. 672) in J. pharm. [3] XIII, 157. — (5) Aus Recueil etc. in J. pharm. [3] XIII, 157.

Frankland und Kolbe (1) haben die Zersetzung des Cyanäthyls durch Kalium untersucht. Läfst man Cyanäthyl tropfenweise auf Kalium einwirken, so entwickelt sich, unter anfangs heftiger Reaction und selbst Feuererscheinung, ein Gas, und das Kalium wird zuletzt in eine zähe gelbliche Masse verwandelt, welche mit Wasser behandelt eine Lösung von Cyankalium giebt und Kyanäthin (vgl. S. 650) zurückläfst. Das Gas hat die Zusammensetzung C_2H_3; sein spec. Gew. wurde zu 1,075 gefunden, einer Condensation auf 2 Vol. entspricht das berechnete 1,037. Es ist farblos, bei — 18° nicht condensirbar, von schwach ätherartigem Geruch, in Wasser unlöslich; Alkohol absorbirt von ihm das 1,13 fache Volum. Concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht auf es ein; auch nicht mit ihm erhitzter Schwefel oder Jod. Chlor mischt sich mit ihm im Dunkeln ohne Einwirkung; im zerstreuten Licht verschwindet die Farbe des Chlors, und ohne Volumverminderung bildet sich ein Gemenge aus gleichen Volumen Salzsäuregas und eines Gases von der Zusammensetzung des Chloräthyls (C_4H_5Cl), mit dessen Dampf es auch gleiches spec. Gew. hat; dieses Gas ist indefs mit Chloräthyl nur isomer, nicht identisch, sofern ersteres noch bei — 18° gasförmig bleibt und in der doppelten Menge von Wasser absorbirt wird.

Cyanäthyl. Zersetzung durch Kalium.

Cahours hatte angegeben, dafs Schwefelcyanäthyl ($C_6H_5S_2N$) sich in ziemlich concentrirter Salpetersäure in der Wärme löse, und bei dem Abkühlen wieder vollständig ausscheide. J. S. Muspratt (2) hat hingegen gezeigt, dafs Schwefelcyanäthyl (durch Destillation gleicher Volume der gesättigten Lösungen von ätherschwefels. Kalk und Schwefelcyankalium in einer geräumigen Retorte erhalten) durch einigermafsen concentrirte Salpetersäure sehr schnell verändert wird; bei gelinder Erwärmung gleicher Gewichte beider Substanzen in einer Retorte entweichen unter An-

Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelcyanäthyl. — Aethylunterschwefelsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 269; Chem. Soc. Qu. J. I, 60; Pharm. Centr. 1848, 369. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 251; Chem. Soc. Qu. J. I, 45; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 273; J. pharm. [3] XIII, 302.

Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelcyanäthyl. — Aethylunterschwefelsäure.

fangs heftiger Einwirkung salpetrige Säure, Stickoxyd und Kohlensäure; Schwefelsäure bildet sich um so mehr, je concentrirter die angewandte Salpetersäure war. Wird das Ueberdestillirte wiederholt zurückgegossen und der Inhalt der Retorte zuletzt im Wasserbad bis zur Verjagung aller Salpetersäure verdampft, so bleibt eine dem Vitriolöl ähnliche Flüssigkeit zurück von schwach lauchartigem Geruch, *Aethylunterschwefelsäure*. Rein wird diese erhalten durch Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure, Sättigen des Filtrats mit kohlens. Bleioxyd, abermaliges Filtriren und Zersetzen der Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, im Wasserbad abgedampfte Säure ist rein. Wird sie mit Kalihydrat geschmolzen und Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt, so entweicht reichlich schweflige Säure. Sie erträgt eine hohe Temperatur ohne zersetzt zu werden, schmeckt sauer und unangenehm, mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnifs, und bildet nur lösliche Salze. — Das Barytsalz ist so löslich, dafs es nur aus concentrirten Lösungen bei langsamem Verdampfen in schönen rhombischen Prismen, $BaO, C_4 H_5 S_2 O_5 + HO$, erhalten werden kann; das Wasser entweicht daraus bei 100°. Das Salz ist auch leicht löslich in wässerigem Weingeist und Aether, aber unlöslich in wasserfreiem Alkohol, der es auch aus der wässerigen Lösung niederschlägt. Starke Hitze treibt aus dem Salz weifse Dämpfe von erstickendem Geruch aus, unter Hinterlassung eines pyrophorischen Rückstands. — Das Bleioxydsalz krystallisirt aus der heifsen concentrirten Lösung in farblosen Tafeln, $PbO, C_4 H_5 S_2 O_5 + HO$, welche in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind, bei 100° das Krystallwasser verlieren, und stark erhitzt sich aufblähen, schwärzen und im Rückstand schwefels. Bleioxyd hinterlassen. — Das Kupferoxydsalz ist wegen seiner grofsen Löslichkeit nur schwierig in deutlichen Krystallen, $CuO, C_4 H_5 S_2 O_5 + 5 HO$, zu erhalten.

Durch Behandlung von Schwefelcyanäthyl mit chlors. Kali und Salzsäure entsteht nach Muspratt gleichfalls Aethylunterschwefelsäure. Durch Chlor wird Schwefelcyanäthyl nur langsam zersetzt; nach längerer Einwirkung entsteht reichlich Chlorcyan, dann ein schweres, gelbes, in Wasser lösliches Oel. Kalte alkoholische Kalilösung während mehrerer Tage mit Schwefelcyanäthyl in Berührung gelassen, zersetzt es; die Flüssigkeit wird blutroth und eigenthümlich riechend.

Einwirkung von chlors. Kali u. Salzsäure, von Chlor und von alkoholischer Kalilösung auf Schwefelcyanäthyl.

Nach Muspratt entsteht aus Zweifach-Schwefeläthyl ($C_4H_5S_2$) mit Salpetersäure die von Löwig und Weidmann entdeckte Sulfäthylschwefelsäure. Für das bei 100° getrocknete Kupferoxydsalz derselben fand er die Zusammensetzung $CuO, C_4H_5S_2O_4 + 4 HO$.

Einwirkung der Salpetersäure auf Zweifach-Schwefeläthyl.

Gerhardt (1) hat die Zersetzungen der zusammengesetzten Aetherarten, in welchen aller oder der gröfste Theil des Wasserstoffs durch Chlor ersetzt ist, durch Wärme, durch wässeriges Kali und durch Ammoniak, mit Zugrundelegung der von ihm dafür angenommenen Formeln, übersichtlich zusammengestellt.

Zersetzung der Substitutionsproducte zusammengesetzter Aetherarten.

Nach E. Kopp (2) wirkt Schwefelwasserstoff rasch und heftig auf salpetrigs. Aethyloxyd ein; Schwefel schlägt sich nieder, und aus der überstehenden Flüssigkeit läfst sich eine ammoniakalische Flüssigkeit abdestilliren, welche mit Salzsäure gesättigt bei der Destillation eine alkoholische, schwach lauchartig riechende giebt; $C_4H_5O, NO_3 + 6 HS = C_4H_6O_2 + 2 HO + NH_3 + 6 S$. Hunt (3) ist zu demselben Resultat gekommen.

Salpetrigs. Aethyloxyd. Einwirkung von Schwefelwasserstoff.

E. Kopp fand weiter, dafs die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf salpeters. Aethyloxyd weniger heftig ist. Strömt Schwefelwasserstoff in salpeters. Aethyloxyd, welches mit einer Lösung von Ammoniak in Alkohol vermischt ist,

Salpeters. Aethyloxyd. Einwirkung von Schwefelwasserstoff.

(1) J. pharm. [3] XIV, 229. — (2) Quesneville's Revue scientifique XXVII, 273; J. pharm. [3] XI, 320; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 320. — (3) Sill. Am. J. [2] IV, 350.

so erwärmt sich die Flüssigkeit auf 35 bis 40° und wird dunkler; Schwefel setzt sich ab. Bei der Destillation findet man im Rückstand nur Spuren von salpeters. Ammoniak; das Destillat enthält Ammoniak und Mercaptan, letzteres auch wenn kein Alkohol zugesetzt war. $C_4H_5O, NO_5 + 10 HS = C_4H_6S_2 + NH_3 + 6 HO + 8 S$.

Bildung von Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoff.

Nach Desains (1) beruht die Bildung von Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoff (Aethyloxyd - Sulfocarbonat, C_4H_5O, CS_2) durch Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung des xanthons. Kalis ($KO, C_4H_5O, 2 CS_2$) und Destillation auf der vorgängigen Bildung einer Verbindung $C_6H_5S_4O_2$, die aus dem xanthons. Kali einfach durch Abgabe von 1 Aeq. Kalium an 1 Aeq. Jod entstehe. Diese Verbindung wird nach ihm rein erhalten, wenn man eine alkoholische Auflösung von xanthons. Kali durch eine eben zureichende Menge Jod entfärbt und der freiwilligen Verdunstung überläfst; nach einigen Tagen setzt sich die Verbindung bei niedrigerer Temperatur in Form blättriger Krystalle ab, welche nur mit Wasser gewaschen zu werden brauchen. Sie schmelzen schon bei der Temperatur der Hand zu einem gelblichen Oel. Dieselbe Verbindung erhält man bei niedriger Temperatur als weifsliches Pulver bei Zusatz von Jodtinktur zu wässerigem xanthons. Kali. Salzsäure verändert sie selbst nicht in der Hitze; Schwefelsäure zersetzt sie unter Entwickelung schwefliger Säure. Kali brachte mit einer alkoholischen Lösung dieser Verbindung einen Absatz von xanthons. Kali hervor; eine alkoholische Ammoniaklösung färbte sich damit braun, Schwefel setzte sich ab, und die Flüssigkeit gab krystallinische Krusten, welche ein Gemenge verschiedener Körper zu sein schienen. In einem Oelbad bei 200 bis 210° destillirt, giebt diese Verbindung Aethyloxyd - Schwefelkohlenstoff, in der Retorte bleibt eine feste Masse, aus welcher Schwefelkohlenstoff Schwefel auszieht; es entwickelt sich aufserdem Koh-

(1) In der S. 674 angeführten Abhandlung.

lensäure und Schwefelkohlenstoffdampf [Desains giebt die Formel $2(C_6H_5S_4O_2) = 2(C_4H_5O, CS_2) + CS_2 + CO_2 + S_2$].

Cyanurs. Aethyloxyd wird nach Wurtz (1) erhalten durch Destillation von alkalischem cyanurs. Kali mit ätherschwefels. Kali. Es condensirt sich in dem Hals der Retorte und in dem Recipienten eine krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen Krystallen rein erhalten wird. Der Cyanursäureäther schmilzt bei 85° zu einer farblosen Flüssigkeit von gröfserem spec. Gew. als das Wasser; bei 276° siedet er und verdampft ohne Zersetzung; die Dampfdichte wurde = 7,4 gefunden; 7,37 ist die berechnete unter der Voraussetzung, dafs $3\,C_4H_5O, C_6N_3O_3$ 4 Volume Dampf giebt. Er ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Cyanursaures Aethyloxyd.

Bei der Destillation von trocknem cyans. Kali mit ätherschwefels. Kali erhält man ein Gemenge von cyanurs. und cyans. Aethyloxyd; letzteres läst sich durch seine gröfsere Flüchtigkeit (es siedet gegen 60°) leicht daraus isoliren. Das cyans. Aethyloxyd (2), mehrmals über Chlorcalcium rectificirt, ist eine leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, deren Dampf die Augen heftig zum Thränen reizt. Die Dampfdichte wurde = 2,4 gefunden, einer Condensation von C_4H_5O, C_2NO auf 4 Volume im Dampfzustand entsprechend. — Das cyans. Aethyloxyd löst sich in wässerigem Ammoniak unter Wärmeentwicklung; bei dem Abdampfen erhält man dann einen in schönen Prismen krystallisirenden, schmelzbaren, in Wasser und Alkohol löslichen, mit kochender Kalilauge Ammoniak entwickelnden Körper $C_6H_8N_2O_2$, welcher also die Elemente von cyans. Aethyloxyd und von Ammoniak in sich enthält, und mit dem S. 679 angeführten Zersetzungsproduct des cyans. Methyloxyds durch Wasser isomer ist. — Wird das cyans. Aethyloxyd mit Wasser Cyansaures Aethyloxyd.

(1) Compt. rend. XXVI, 368; Pharm. Centr. 1848, 331. — (2) Compt. rend. XXVII, 241; Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 117; J. pr. Chem. XLV, 316; Pharm. Centr. 1848, 808.

zusammengebracht, so entwickelt sich Kohlensäure und es bildet sich ein krystallinischer, durch Auflösen in Wasser oder Alkohol zu reinigender Körper $C_{10}H_{12}N_2O_2$.

Schwefels. Aethyloxyd.

Schwefelsäureäther (neutrales schwefels. Aethyloxyd, C_4H_5O, SO_3) hat Wetherill (1) dargestellt durch Zuleiten der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu Aether, den eine Kältemischung umgiebt, Schütteln der entstehenden syrupdicken Flüssigkeit mit einem gleichen Volum Aether und der vierfachen Menge Wasser, Abnehmen der entstehenden oberen Schicht, welche den Schwefelsäureäther in Aether gelöst enthält, Schütteln mit Kalkmilch, Waschen mit Wasser, Filtriren, Verdampfen des Aethers, abermaliges Waschen der rückständigen sauren öligen Flüssigkeit, Trocknen im luftleeren Raum. Man erhält so die genannte Verbindung als eine ölartige, scharf schmeckende, dem Pfeffermünzöl ähnlich riechende, im reinen Zustand farblose aber gewöhnlich gelb gefärbte Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,120, welche auf Papier Fettflecken macht, die nach einiger Zeit wieder verschwinden, und welche nur mit der gröfsten Vorsicht und in einem Strom von Kohlensäure unzersetzt destillirt werden kann. Sie giebt mit Schwefelkalium-Schwefelwasserstoff Mercaptan und schwefels. Kali; sie löst sich in rauchender Salpetersäure, und wird durch Wasser wieder abgeschieden; die Lösung durch Kali neutralisirt und erhitzt giebt Salpeteräther (C_4H_5O, NO_5). Mit Wasser erhitzt bildet der Schwefelsäureäther ohne Abscheidung von Weinöl eine saure Flüssigkeit, welche bei dem Kochen Alkohol abgiebt, und mit kohlens. Baryt behandelt drei verschiedene lösliche Barytsalze liefert : methions. Baryt (bei 100° getrocknet $BaO, CH_3S_2O_7$, welcher zuerst auskrystallisirt und durch Weingeist aus der wässerigen Lösung ausgefällt werden kann), ätherschwefels. und isäthions. Baryt.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 117; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 922; J. pharm. [3] XIV, 225.

Millon (1) hat beobachtet, dafs Alkohol und Schwefelsäure (SO_3, HO), zu gleichen Aequivalenten bei 0° und unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung gemischt, während mehrerer Tage gar keine Aetherschwefelsäure bilden, bei 10 bis 15° aber allmälig, bis nach einigen Tagen 77 Hunderttheile der Menge Aetherschwefelsäure gebildet sind, welche die zugesetzte Menge Schwefelsäure überhaupt bilden könnte. Bei 30 bis 35° geht die Bildung in wenigen Stunden, bei Erwärmen des Gemisches im Wasserbad in einigen Minuten, und bei Eingiefsen der Säure in Alkohol, so dafs eine beträchtliche Temperaturerhöhung erfolgt, in einem Augenblick vor sich; stets aber bildet sich nur die angegebene Menge. 2 Aeq. Alkohol auf 1 Schwefelsäure verhalten sich eben so, bilden aber etwas weniger (73 bis 74 Hunderttheile der möglichen Menge) Aetherschwefelsäure. Bei Mischung von 2 Aeq. Schwefelsäure mit 1 Aeq. Alkohol bildet sich unter allen Umständen gleichviel Aetherschwefelsäure (54 Hunderttheile der möglichen Menge). Aetherschwefelsäure.

R. F. Marchand (2) hat untersucht, welche Veränderungen vor zwölf Jahren dargestellte ätherschwefels. Salze erlitten. Aetherschwefelsaure Salze. Unzersetzt waren geblieben das Kali-, Natron-, Lithion-, Ammoniak-, Magnesia-, Kupferoxyd-, Nickeloxydul-, Kobaltoxydul- und Zinkoxydsalz. Zuerst hatte sich das Strontiansalz zersetzt, mit einer sauren Flüssigkeit von angenehmem Weingeruch bedeckt, und bald ganz in schwefels. Salz verwandelt; dann auch das Barytsalz. Nicht vollständig zersetzt war das Kalksalz, vollständig das Thonerde-, Eisenoxyd-, Manganoxydul-, Uranoxyd-, Bleioxyd- und Silberoxydsalz. Aus der entstehenden sauren Flüssigkeit konnte kein Weinöl erhalten werden. Marchand hat, wie auch Gerhardt (3), beobachtet, dafs bei dem Kochen einer Lösung des Barytsalzes, Neutralisiren der entstehenden sauren Flüssigkeit mit Baryt, neuem Kochen

(1) Ann. ch. phys. [3] XIX, 227; J. pr. Chem. XL, 366; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 396; Phil. Mag. [3] XXX, 211. — (2) J. pr. Chem. XLIV, 122; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 543. — (3) Grundr. d. org. Chem. I, 400.

u. s. f. zuletzt eine Lösung erhalten wird, welche sich nicht mehr bei dem Kochen zerlegt, und Krystalle von derselben Zusammensetzung aber andern Eigenschaften wie der ätherschwefels. Baryt giebt.

Aetherphosphorsäure. Biätherphosphorsäure.

Zeise hatte beobachtet, dafs, wenn Phosphor mit Aether einige Zeit in Berührung gelassen, dann die Flüssigkeit abgegossen, bis auf $\frac{1}{10}$ abdestillirt und die zurückbleibende saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Barytwasser gesättigt wird, drei verschiedene Barytsalze, ein unlösliches, ein schwerlösliches und ein leichtlösliches erhalten werden; die Säure des letztern bezeichnete er als Phosphätsäure. — Voegeli (1) fand, dafs hierbei wahrscheinlich eine vorgängige Oxydation des Phosphors und eine Einwirkung seiner Oxydationsstufen auf den Aether stattfinden (2). Er beobachtete weiter, dafs bei Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Aether oder Alkohol, oder bei der Absorption der Dämpfe letzterer Substanzen durch erstere Säure bei gewöhnlicher Temperatur, neben Aetherphosphorsäure (für deren Bleioxydsalz auch er die Zusammensetzung 2 PbO, C_4H_5O, PO_5 fand, und deren Bildung er auch bei der Einwirkung wasserhaltiger Phosphorsäure von Syrupconsistenz auf Aether constatirte) sich eine andere Säure bildet, deren Barytsalz in Wasser leichter löslich und deren Bleioxyd- und Silberoxydsalz im Wasser löslich sind. Aus dem Bleioxydsalz wurde letztere Säure, welche Voegeli *Biätherphosphorsäure* nennt, durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und im luftleeren Raum zu einem Syrup concentrirt, welcher nicht krystallisirte und theilweise Zersetzung zeigte. Das biätherphosphors. Bleioxyd ist in kaltem Wasser, und noch mehr in warmem, leicht löslich, in kaltem absolutem Alkohol schwer, in 40° warmem und in

(1) Pogg. Ann. LXXV, 282; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIX, 180; J. pr. Chem. XLVI, 157; Pharm. Centr. 1849, 129. — (2) Auch in dem Laboratorium zu Giefsen haben sich bei Wiederholung die Angaben von Zeise nicht bestätigt.

verdünntem leicht löslich; es krystallisirt wasserfrei in Nadeln, theïnartigen Gruppen oder seidenglänzenden Massen, hat die Zusammensetzung PbO, 2 C_4H_5O, PO_5, schmilzt bei 180° und erstarrt bei 175° zu einer krystallinischen Masse; über den Schmelzpunkt erhitzt zersetzt es sich unter Ausstofsung weifser, angenehm ätherisch riechender Dämpfe. Das Kalksalz ist leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in verdünntem, wenig in absolutem Alkohol; auch es krystallisirt wasserfrei in seidenglänzenden Gruppen, CaO, 2 C_4H_5O, PO_5. Das Magnesiasalz läfst sich nur schwierig, das Kupferoxydsalz gar nicht krystallinisch erhalten, das Nickeloxydulsalz aber in wasserhaltigen Krystallen; alle drei Salze sind in Wasser sehr leicht löslich.

Bei der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf Alkohol und bei der Zersetzung der biätherphosphors. Salze durch Hitze bemerkte Voegeli einen angenehm-ätherischen Geruch; der Körper, dem dieser eigenthümlich ist, wurde durch trockne Destillation des biätherphosphors. Bleioxyds in einem Oelbad von 180 bis 190° als wasserhelle Flüssigkeit erhalten, über frisch geglühtem kohlens. Kali getrocknet und rectificirt. Er ist phosphors. Aethyloxyd, 3 C_4H_5O, PO_5. Ganz wasserfrei wurde diese Verbindung nicht erhalten; der höchste beobachtete Siedepunkt (1) war 142°,5. Ihre Entstehung aus dem biätherphosphors. Bleioxyd ist ausgedrückt durch : 2 (PbO, 2 C_4H_5O, PO_5) = 3 C_4H_5O, PO_5 + 2 PbO, C_4H_5O, PO_5. Phosphorsaures Aethyloxyd.

Cloez (2) hat angegeben, dafs bei Einwirkung von Chlorschwefelphosphor (PS_2Cl_3) auf Alkohol sich eine der Aetherphosphorsäure analoge Aetherschwefelphosphorsäure bilde, von der Formel PO_3S_2, C_4H_5O, 2 HO. Sie bilde krystallisirbare Salze mit Baryt, Kalk, Strontian u. s. w. Das Barytsalz habe die Formel PO_3S_2, C_4H_5O, Aetherschwefelphosphorsäure.

(1) Voegeli bestimmte den Siedepunkt durch Einfüllen der Substanz in eine Röhre über Quecksilber, und Ermittelung, bei welcher Temperatur die Spannkraft ihrer Dämpfe dem Luftdruck das Gleichgewicht hält. — (2) Compt. rend. XXIV, 388.

2 BaO + HO. Das Kalisalz und das Natronsalz erhalte man leicht durch Zersetzung des Chlorschwefelphosphors durch eine alkoholische Lösung von Kali oder Natron ($PCl_3S_2 + C_4H_6O_2 + 5KO = PO_3S_2, C_4H_5O, 2KO + 3KCl + HO$).

Aethermellithsäure. Hinsichtlich der Aethermellithsäure vergl. S. 496; hinsichtlich der Aethylverbindungen organischer Säuren auch bei letzteren.

Acetal. Stas (1) erhielt bei der Darstellung von Acetal nach Liebig's Vorschrift eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt keineswegs constant war, sondern von 88 auf 110° stieg, sich theilweise in concentrirter Kalilauge löste und damit essigs. Kali bildete; diese Flüssigkeit ist nach ihm eine Mischung von Essigäther und eigentlichem Acetal. Letzteres erhält man nach ihm am besten und von constanter Zusammensetzung auf folgende Weise. Man benetzt Bimssteinstücke, welche mit Salzsäure gewaschen und zum Rothglühen erhitzt waren, mit fast wasserfreiem Alkohol, und bringt sie in einen 40 bis 50 Liter fassenden Ballon, dessen Mündung weit genug ist um Hand und Arm durchzulassen; auf den Bimsstein stellt man möglichst viele flache Glasschalen, welche mit einer dünnen Schicht Platinschwarz bedeckt sind; man schliefst die Mündung des Ballons mit einer aufgeschliffenen Glasplatte, und überläfst Alles bei mindestens 20° sich selbst bis zur fast vollständigen Umwandlung des Alkohols in Essigsäure; dann giefst man unten in den Ballon 1 bis 2 Liter 60procentigen Weingeist, schliefst den Ballon wieder und überläfst ihn wie vorher sich selbst, läfst aber von Zeit zu Zeit Luft zutreten. Nach 15 bis 20 Tagen wird die Flüssigkeit unter dem Bimsstein (dieser darf nie ganz mit Flüssigkeit bedeckt sein) dickflüssig; man nimmt sie heraus und ersetzt sie durch eine entsprechende Menge 60procentigen Weingeists. Wenn man so einige Liter saurer Flüssigkeit erhalten hat, neutralisirt man sie mit kohlens. Kali und löst Chlorcalcium bis zur

(1) Ann. ch. phys. [3] XIX, 146; J. pr. Chem. XL, 340; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 322; Pharm. Centr. 1847, 359; Phil. Mag. [3] XXX, 220.

Acetal.

Sättigung darin auf, oder setzt auch nur ohne zu neutralisiren essigs. Kali bis zur Sättigung zu. Man destillirt mit Vorsicht, und fängt das erste Viertheil des Destillats in einer gut abgekühlten Vorlage auf. Chlorcalcium zu diesem gesetzt scheidet sogleich eine erhebliche Menge einer sehr flüchtigen und erstickend riechenden Flüssigkeit, welche abgenommen wird; mehr davon scheidet sich noch ab durch Zusatz von Wasser zum Rest, und etwas erhält man noch durch vorsichtige Destillation der dann zurückbleibenden Chlorcalciumlösung. Die so erhaltene Flüssigkeit enthält Aldehyd, Essigäther, Alkohol und Acetal. Man löst Chlorcalcium bis zur Sättigung darin auf, und destillirt im Wasserbad (ohne dafs bis zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt werden darf) bis das Uebergehende nicht mehr ammoniakalisches essigs. Silberoxyd reducirt; die so von Aldehyd befreite Flüssigkeit bringt man zur Zerstörung des Essigäthers mehrere Tage hindurch mit sehr überschüssiger concentrirter Kalilauge in Berührung, wascht das Acetal sodann ein oder zweimal mit einem gleichen Volum Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt unter Zusatz von Quecksilber oder Platindraht (wegen des Stofsens bei dem Sieden). So erhält man das Acetal rein als eine ätherische farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem angenehmem Geruch und erfrischendem Geschmack, 0,821 spec. Gewicht bei 22°,4 und 104 bis 106° Siedepunkt bei 768^{mm} Barometerstand. Die Analysen entsprachen der Formel $C_{12}H_{14}O_4$ (1); die Dampfdichte wurde 4,069 bis 4,240 gefunden, der Formel entspricht bei einer Condensation auf 4 Vol. die berechnete 4,082. Es enthält also die Elemente von 2 At. Aether und 1 At. Aldehyd, als deren Verbindung indefs Stas es nicht betrachtet; er glaubt, es entstehe durch Vereinigung von 3 At. Aether und Vertretung von 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Sauer-

(1) Diese Formel ist in dem Laboratorium zu Giefsen von Dr. Price bestätigt worden.

Acetal. stoff. — Das Acetal löst sich bei 25° in etwa dem 18fachen Volum Wasser, bei höherer Temperatur ist es darin weniger löslich; Salze scheiden es aus der Lösung ab. In Aether und Alkohol löst es sich nach allen Verhältnissen; aus letzterer Lösung wird es durch Chlorcalcium nur bei Zusatz von Wasser abgeschieden. An der Luft scheint es keine Veränderung zu erleiden; Platinschwarz verwandelt es rasch in Aldehyd und dann in Essigsäure; verdünnte Salpetersäure bringt dieselben Veränderungen, Chromsäure nur Essigsäure hervor. Ammoniakalisches essigs. Silberoxyd und Alkalien verändern es weder in der Kälte noch in der Hitze. — Das Acetal bildet sich auch bei Einwirkung von Chlor auf 80procentigen, durch Abkühlung bei 10 bis 15° gehaltenen Weingeist; man unterbricht die Einwirkung, wenn sich Substitutionsproducte zu bilden anfangen, d. i., wenn Zusatz von Wasser Trübung hervorbringt; man destillirt alsdann und unterwirft die zuerst übergehende saure Flüssigkeit der oben angegebenen Behandlung (1).

Amylverbindungen. Amyloxydhydrat. Rieckher (2) hat mehrere Amylverbindungen dargestellt und untersucht. Für das Amyloxydhydrat (Fuselalkohol) fand er das spec. Gew. 0,8185 bei 15°, den Siedepunkt 134°; er analysirte das auf gewöhnliche Art gereinigte wie das aus benzoës., oxals. und essigs. Amyloxyd regenerirte mit Resultaten, welche der Formel $C_{10}H_{12}O_2$ entsprachen. — Bei der Destillation des Amyloxydhydrats mit Schwefelsäure erhielt er ein Destillat von veränderlichem Siedepunkt, welches durch Schwefelsäure in eine darin unlösliche und in eine darin mit rother Farbe lösliche Substanz zerlegt werden konnte; letztere, aus der schwefels. Lösung durch Wasser abgeschieden, stellte eine Flüssigkeit von veränderlichem Siedepunkt dar, aus welcher bei 175 bis 183° ein Destillat vom spec. Gew. 0,779 und der Zusammensetzung des Amyläthers ($C_{10}H_{11}O$) überging. — Chloramyl

Amyläther?

(1) Auch aus den Rückständen von der Darstellung des Aldehyds wurde von Dr. Price das Acetal in reichlicher Menge erhalten. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XIV, 1; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 336; J. pharm. [3] XIV, 300.

($C_{10}H_{11}Cl$) stellte er dar durch Einleiten von salzs. Gas in Amyloxydhydrat (welches sich dabei grün färbt), und Destilliren bei möglichst gelinder Hitze; das übergehende Chloramyl ist durch einen Gehalt an Salzsäure amaranthroth gefärbt; rein siedet es bei 102°. — Bei dem Einleiten gasförmiger Cyansäure in Amyloxydhydrat erstarrte dieses zu einem dicken Brei von Krystallen, welche in Alkohol umkrystallisirt und zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt werden konnten, und deren Stickstoffgehalt der Formel $3\,C_{10}H_{11}O, 3HO, 2Cy_3O_3$ entsprach. — Salpetrigs. Amyloxyd ($C_{10}H_{11}O, NO_3$) stellte Rieckher dar durch Einleiten von salpetriger Säure in Amyloxydhydrat und Destillation bei möglichst gelinder Wärme und stetem Einleiten jener Säure; durch Rectification und fractionirte Destillation erhielt er es von 0,8773 spec. Gew. und 91° Siedepunkt. — Salpeters. Amyloxyd ($C_{10}H_{11}O, NO_5$) bereitete er durch behutsame Destillation von Amyloxydhydrat mit Salpetersäure unter Zusatz von Harnstoff oder salpeters. Ammoniak; die reine Verbindung hatte das spec. Gew. 0,902 bei 22°, den Siedepunkt 137° (1). — Benzoës. Amyloxyd ($C_{10}H_{11}O, C_{14}H_5O_3$) siedet nach ihm zwischen 252 und 254°.

Chloramyl. Einwirkung von Cyansäure auf Amyloxydhydrat. Salpetrigsaures Amyloxyd. Salpetersaures Amyloxyd. Benzoësaures Amyloxyd.

O. Henry d. j. (2) hat Zweifach-Schwefelamyl und Schwefelcyanamyl dargestellt. — Bei der Destillation gleicher Volume concentrirter Lösungen von amylätherschwefels. Kali und Zweifach-Schwefelkalium erhält man eine auf dem Wasser schwimmende gelbe, ölartige, stark riechende Flüssigkeit, welche über Chlorcalcium rectificirt als den zuerst übergehenden Theil (der gegen 210° siedet) Einfach-Schwefelamyl, und als den später übergehenden (zwischen 240 und 260° siedenden) Zweifach-Schwefelamyl giebt.

Zweifach-Schwefelamyl.

(1) P. W. Hofmann, welcher das salpeters. Amyloxyd gleichfalls dargestellt und analysirt hat, fand das spec. Gew. 0,994 bei 10° und den Siedepunkt 148° (Ann. ch. phys. [3] XXIII, 374; J. pr. Chem. XLV, 358; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 332; Pharm. Centr. 1848, 621). — (2) Ann. ch. phys. [3] XXV, 246; im Ausz. Compt. rend. XXVIII, 48; Instit. 1849, 9; J. pharm. [3] XIV, 247; J. pr. Chem. XLVI, 160; Pharm. Centr. 1848, 905.

Letzteres ($C_{10}H_{11}S_2$) ist eine schön ambergelbe, mit weifser Flamme hellbrennende, stark lauchartig riechende Flüssigkeit von 0,918 spec. Gew. bei 18°, auf welche die Säuren und Alkalien keine bemerkenswerthe Einwirkung hervorbringen. — Schwefelcyanamyl wurde erhalten durch Destillation gleicher Volume krystallisirten amylätherschwefelsauren Kalis und Schwefelcyankalium; von der mit Wasser übergehenden weifsgelben, ölartigen, zwischen 170 und 260° siedenden Flüssigkeit von 0,905 spec. Gew. bei 20° zeigte der durch Rectification erhaltene zwischen 195 und 210° siedende Theil eine der Formel $C_{12}H_{11}NS_2 = C_{10}H_{11}, C_2NS_2$ entsprechende Zusammensetzung; die Dampfdichte desselben wurde = 5,4, 6,0 und 6,6 gefunden; unter Voraussetzung einer Condensation auf 4 Vol. berechnet sich dafür 4,5. Sowohl das Zweifach-Schwefelamyl als das Schwefelcyanamyl geben mit Salpetersäure die zuerst von Gerathewohl aus Amylmercaptan mit Salpetersäure dargestellte Sulfamylschwefelsäure, deren Barytsalz im krystallisirten Zustande als $BaO, C_{10}H_{11}S_2O_4 + HO$, übereinstimmend mit Gerathewohl's Angabe, befunden wurde.

Schwefelcyanamyl.

Cyanamyl.

Ueber Cyanamyl und seine Zersetzung durch Kali vergl. Seite 559.

Amyloxyd-Schwefelkohlenstoff.

Desains (1) hat Amyloxyd-Schwefelkohlenstoff, $C_{10}H_{11}O, CS_2$ (Amyloxyd-Sulfocarbonat) dargestellt. Man reibt Kali mit reinem Amylalkohol (Kartoffelfuselöl) zusammen, und setzt zu dem Brei unter fortwährendem Reiben Schwefelkohlenstoff (ein Ueberschufs an Amylalkohol ist zu vermeiden). Es bildet sich amylxanthonsaures Kali, welchem man sofort etwas Wasser und dann pulveriges Jod zusetzt. Sogleich bildet sich als gelbes Oel die der oben (Seite 690) besprochenen Aethylverbindung $C_6H_5S_4O_2$ entsprechende Amylverbindung $C_{12}H_{11}S_4O_2$. Auf 187° erhitzt fängt dieses Oel an zu sieden, und giebt als Destillat Amyloxyd-Schwefelkohlenstoff, eine amberfarbige, stark riechende Flüssigkeit.

(1) In der S. 674 angeführten Abhandlung.

Die verhältnifsmäfsig kleine Anzahl bisher bekannter alkoholartiger Körper ist um zwei neue Glieder (Melissin $= C_{60}H_{62}O_2$ und Cerotin $= C_{54}H_{56}O_2$) vermehrt worden, welche Brodie bei seinen ausdauernden und wichtigen Untersuchungen über das Bienenwachs und über chinesisches Wachs entdeckte. Die Untersuchungen Brodie's über diese Wachsarten überhaupt, mit Einschlufs der von ihm gefundenen Resultate über Bestandtheile welche nicht in die Reihe der Alkohole gehören, mögen hier mitgetheilt werden. Neue Alkohole im Wachs.

Die erste Mittheilung Brodie's (1) betrifft das Bienenwachs. Durch Behandeln des Wachses mit kochendem Alkohol (2) kann ihm eine (bisher als Cerin bezeichnete) Substanz entzogen werden, welche härter ist und einen höheren Schmelzpunkt hat als der Rückstand (Myricin). Diese Substanz wird durch Aetzkalilösung leicht verseift; wird die Seife durch eine Säure zersetzt, mit der ausgeschiedenen Säure ein Barytsalz dargestellt, und dieses getrocknet mit Aether behandelt, so entzieht dieser eine gewisse Menge einer Substanz (Ceraïn), auf welche Kali nur wenig einwirkt. Brodie ist nun der Ansicht, das Ceraïn, welches sich in dem Rückstand, dem s. g. Myricin, in gröfserer Menge findet, sei dem wie oben dargestellten Cerin nur beigemengt, bilde sich aber nicht durch Zersetzung desselben; Cerin sei eine in dem Wachs fertig gebildete Säure. Lewy's (3) Angabe, dafs das Wachs bei dem Erhitzen mit Kalk- und Kalihydrat zu Talgsäure werde, und die darauf Untersuchung des Bienenwachses.

(1) Phil. Mag. [3] XXXIII, 217; J. pr. Chem. XLV, 335; Ann. Ch. Pharm. LXVII, 180; im Ausz. J. pharm. [3] XV, 145; Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 50. — (2) Vogel d. j. giebt an, dafs Chloroform von reinem Bienenwachs immer eine constante Menge, 1/4 des Ganzen, auflöse, von solchem, welches mit Talg oder Stearinsäure verfälscht sei, mehr. Das Chloroform entziehe dem Wachs eine weiche klebrige Substanz; der Rückstand sei körnig und leicht zerreiblich. (Repert. Pharm. [3] II, 117.) — (3) Ann. ch. phys. [3] XIII, 439; Berzelius Jahresber. XXIV, 468.

Untersuchung des Bienenwachses. gegründete Ansicht von der Constitution des Wachses bezweifelt Brodie.

Zur Darstellung der im Wachs enthaltenen Säure, welche Brodie *Cerotinsäure* nennt, giebt er folgende Vorschrift. Bienenwachs wird 4- bis 5mal mit starkem Weingeist ausgekocht, und die Flüssigkeit von dem Rückstand heifs abgegossen; die bei dem Abkühlen entstehenden Niederschläge werden in derselben Weise wiederholt mit Alkohol behandelt, bis die aus diesem sich ausscheidende Substanz bei 70° etwa schmilzt. Dann löst man diese vollständig in vielem kochenden Alkohol, fällt mit einer kochendheifsen alkoholischen Lösung von essigs. Bleioxyd, kocht und filtrirt heifs, kocht den noch feuchten Niederschlag aufs Neue mit starkem Alkohol und dann mit Aether, und wiederholt dies bis diese Reinigungsmittel dem Niederschlag nichts mehr entziehen. Das so gereinigte Bleisalz wird dann mit starker Essigsäure zersetzt; die sich abscheidende Cerotinsäure wird mit kochendem Wasser gut gewaschen, in heifsem absolutem Alkohol gelöst und die Lösung heifs filtrirt; bei dem Erkalten scheidet sich die Cerotinsäure in feinen körnigen Krystallen ab. Man kann sie noch weiter reinigen, indem man die so dargestellte Säure wieder mit Kali kocht, durch vieles Chlorbaryum und kohlens. Natron das Barytsalz niederschlägt, dieses mit Aether wascht und wiederum mit einer Säure zersetzt, und die so erhaltene Säure nochmals aus Alkohol krystallisirt. Die Cerotinsäure schmilzt bei 78 bis 79° und erstarrt krystallinisch; ihre Zusammensetzung wurde der Formel $C_{54}H_{54}O_4$ entsprechend gefunden, welche auch durch die Analyse des Silbersalzes $AgO, C_{54}H_{53}O_3$ (erhalten durch Fällung der ammoniakalisch-alkoholischen Lösung der Säure durch eine alkoholische Lösung von salpeters. Silberoxyd) und der Aethyloxydverbindung $C_4H_5O, C_{54}H_{53}O_3$ (erhalten durch Einwirkung von salzs. Gas auf eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol als eine wachsähnliche, bei 59 bis 60° schmelzende Masse) bestätigt wurde. — Wird Chlorgas mehrere

Tage lang über geschmolzene Cerotinsäure geleitet, bis sich kein salzs. Gas mehr entwickelt, so entsteht eine durchsichtige, gelbliche, gummiartige, zu Fäden ausziehbare Masse, von der Zusammensetzung $C_{54}H_{42}Cl_{12}O_4$. Brodie nennt sie *Chlorcerotinsäure;* sie bildet auf gleiche Weise, wie für den Cerotinsäureäther angegeben wurde, eine diesem ähnliche Aethyloxydverbindung $C_4H_5O, C_{54}H_{41}Cl_{12}O_3$. — Reine Cerotinsäure kann ohne Zersetzung destillirt werden, unreine Säure hingegen (s. g. Cerin) nicht. Bei 70° schmelzendes Cerin gab bei der Destillation zuerst ein ölartiges Destillat, gegen das Ende der Operation wenig von einer festen Substanz. Das Oel schied sich bei dem Stehen in zwei Schichten; die untere (etwa $\frac{1}{10}$ des ganzen) wurde weggenommen, und die obere mit Kali gekocht, welches indefs nur sehr wenig Säure aufnahm. Letzteres so behandelte Oel löste sich fast gänzlich in Alkohol, mit Zurücklassung einer geringen Menge eines festen, dem Paraffin gleichenden Körpers; es ist ein Gemenge verschiedener Oele, und bei der Destillation steigt der Siedepunkt fortwährend. Brodie analysirte 1) das bei 210 bis 220°, 2) bei 220 bis 230° (wo das meiste überdestillirt) und 3) bei 230 bis 250° übergehende, und fand die Zusammensetzung

Untersuchung des Bienenwachses.

	1)	2)	3)
Kohlenstoff	84,17	84,30	85,37
Wasserstoff	13,73	14,05	14,05
Sauerstoff	2,10	1,65	0,58

wonach der Siedepunkt um so höher ist, um je sauerstofffreier das Destillat ist.

Brodie giebt noch an, dafs in der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher die Cerotinsäure krystallisirte, noch eine andere Säure enthalten ist; eine alkoholische Lösung von essigs. Bleioxyd bringt damit einen Niederschlag hervor, welcher von dem cerotins. Bleioxyd sich dadurch unterscheidet, dafs er sich bei dem Kochen in der alkoholischen Flüssigkeit wieder auflöst und bei dem Abkühlen in krystallinischen Körnern absetzt. Diese Säure gleicht der

Untersuchung des Bienenwachses.

Margarinsäure und auch in der Zusammensetzung nähert sie sich dieser; sie ist indefs in dem Wachs in so kleiner Menge enthalten, dafs Brodie sie sich nicht in hinlänglicher Menge zur genaueren Untersuchung verschaffen konnte.

In einer Art von englischem Wachs fand Brodie 22 pC. Cerotinsäure, in Bienenwachs von Ceylon hingegen gar keine.

Der Rückstand von der Behandlung des Wachses mit Alkohol, das s. g. Myricin, ist von Brodie gleichfalls untersucht worden (1). Er ist grünlich, von der Consistenz des Wachses, und schmilzt bei 64°. Durch verdünnte Kalilauge wird er nur schwierig angegriffen, aber bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Kalilauge oder besser mit alkoholischer Kalilösung, oder durch Schmelzen mit Kalihydrat, wird er verseift; bei der Verseifung vereinigt sich eine Säure mit dem Kali und ein in die Reihe der Alkohole gehörender Körper wird frei.

Die Reinigung der Säure und der neuen Alkoholart ist äufserst schwierig; beiden sind andere Substanzen zugemischt, welche schon in dem Myricin enthalten sind oder sich bei der Verseifung bilden. Eine von Brodie angewandte Methode zur Darstellung der Säure und der Alkoholart besteht darin, die Kaliseife in einer grofsen Menge Wasser zu lösen und die kochende Lösung durch Salzsäure zu zersetzen; die geschmolzene Masse, welche sich aus der Flüssigkeit ausscheidet, wird mit kochendem Wasser ausgezogen und in vielem Alkohol gelöst; bei dem Erkalten dieser Lösung scheidet sich der alkoholartige Körper fast gänzlich ab, während die Säure in Auflösung bleibt. Der erstere ist so dargestellt noch nicht rein; er wird in heifser Naphtha gelöst, aus welcher Lösung er sich bei dem Erkalten reiner abscheidet. So dargestellt schmilzt diese den Alkoholen zugehörige Substanz, welche Brodie als *Melissin* bezeichnet,

(1) Aus Phil. Trans. for 1848, I, im Ausz. J. pharm. [3] XVI, 66.

bei 85°; ihre Zusammensetzung ist $C_{60}H_{62}O_2$. — Mit Kali- und Kalkhydrat erhitzt, entwickelt das Melissin Wasserstoff und verwandelt sich in *Melissinsäure*, $C_{60}H_{60}O_4$, welche bei 88 bis 89° schmilzt. — Durch Einwirkung von Chlor verliert das Melissin 2 Aeq. Wasserstoff ohne dafs diese ersetzt werden, und eine andere Menge Wasserstoff wird durch Chlor substituirt; Brodie analysirte eine solche Verbindung, deren Zusammensetzung durch $C_{60}H_{45,5}Cl_{14,5}O_2$ ausdrückbar war, und giebt dafür den Namen *Chloromelal*. Untersuchung des Bienenwachses.

Bei dem Eindampfen der alkoholischen Flüssigkeit, aus welcher sich das Melissin ausgeschieden hatte, setzt sich die im Myricin enthaltene Säure ab; zu ihrer Darstellung im reineren Zustand sammelt man die ersten Krystalle, welche sich hierbei absetzen, verbindet sie mit Kali, zerlegt die gebildete Kaliseife mit Chlorbaryum und behandelt das Barytsalz mit Aether. Salzsäure scheidet dann aus dem so gereinigten Barytsalz eine fette Säure, welche der Margarin- oder Palmitinsäure gleicht; durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether steigt der Schmelzpunkt dieser Säure auf 62°, und die Zusammensetzung wie die Eigenschaften der so gereinigten Säure sind dann die der Palmitinsäure, $C_{32}H_{32}O_4$.

Das gereinigte Myricin läfst sich betrachten als zusammengesetzt nach der Formel $C_{92}H_{92}O_4 = C_{60}H_{61}O, C_{32}H_{31}O_3$, d. i. als eine Verbindung von Palmitinsäure mit dem Aether des Melissin-Alkohols. Die Reinigung des Myricins ist nur schwierig auszuführen, durch wiederholtes Umkrystallisiren des rohen Myricins aus Alkohol, und dann aus Naphtha; man erhält so zuletzt das Myricin in büschelförmig vereinigten Krystallen, welche sich nur schwierig in Alkohol lösen und bei 87°,5 schmelzen. — Unter den Substanzen, welche in dem rohen Myricin noch enthalten sind, hebt Brodie eine Säure hervor, welche das Melissin begleitet und bei dem Umkrystallisiren des letztern aus Aether oder Naphtha aufgelöst bleibt; diese

Untersuchung des Bienenwachses.

Säure scheint in die Reihe der Säuren $C_nH_nO_4$ zu gehören, und für ihre Zusammensetzung wurde $C_{49}H_{49}O_4$ gefunden, welche Formel indefs von Brodie selbst als eine noch zweifelhafte betrachtet wird.

Bei der Destillation des Myricins gehen zuerst feste fette Säuren, zuletzt Kohlenwasserstoffe über (1). Die Destillationsproducte werden mit kochendem Wasser ausgezogen, mit Kali behandelt, und die sich nicht verseifenden Kohlenwasserstoffe von dem Kalisalz getrennt. In dem Kalisalz ist Palmitinsäure enthalten. — Durch Auflösen der Kohlenwasserstoffe in Aether und wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel wird zuletzt ein fester Kohlenwasserstoff enthalten, welcher bei 56° schmilzt und aus gleichviel Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt ist; Brodie giebt ihm die Formel $C_{60}H_{60}$ und die Bezeichnung *Melen*.

Untersuchung von chinesischem Wachs.

Eine andere Mittheilung Brodie's (2) hat die Untersuchung einer aus China kommenden Wachsart zum Gegenstand. Es wird diese gewöhnlich als ein vegetabilisches Wachs betrachtet, aber Brodie hält es für wahrscheinlicher, dafs auch sie durch ein Insect secernirt werde. Dieses Wachs gleicht in seinem äufseren Ansehen dem Wallrath; es schmilzt bei etwa 83°; Alkohol entzieht ihm nur sehr geringe Mengen einer fetten Substanz, und bei der Destillation giebt es nur Spuren von Akroleïn.

Dieses Wachs wird durch Kochen mit verdünntem oder concentrirtem wässerigem Kali kaum irgend merklich angegriffen, durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es hingegen rasch zersetzt, und es bildet sich eine Masse, welche

(1) Hinsichtlich der Destillationsproducte des Bienenwachses giebt Poleck an, dafs die hierbei übergehende flüchtige Säure ein Gemenge von Essigsäure und Metacetonsäure, die dabei auftretende feste Säure wahrscheinlich ein Gemenge von Palmitinsäure und Margarinsäure sei (Ann. Ch. Pharm. LXVII, 174). — (2) Phil. Mag. [3] XXXIII, 378; Ann. Ch. Pharm. LXVII, 199; J. pr. Chem. XLVI, 30; im Ausz. J. pharm. [3] XV, 147; Laurent u. Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 58.

mit Wasser eine milchige Lösung giebt. Wird diese Lösung durch Chlorbaryum gefällt, und der entstehende Niederschlag (welcher auch das Barytsalz der in dem Wachs enthaltenen Säure, Cerotinsäure, enthält) mit Alkohol oder Aether behandelt, so entziehen diese eine Substanz, welche Brodie als *Cerotin* bezeichnet, und welche aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt, bis ihr Schmelzpunkt 79° ist, die Zusammensetzung $C_{54}H_{56}O_2$ hat, also die eines Alkohols. Bei dem Erhitzen mit Kalk- und Kalihydrat entwickelt das Cerotin Wasserstoff und verwandelt sich in Cerotinsäure $C_{54}H_{54}O_4$, welche auf diese Art dargestellt den Schmelzpunkt 81° zeigte. Wenn concentrirte Schwefelsäure auf fein zertheiltes Cerotin (so dafs die ganze Mischung einen dünnen Teig bildet) in der Kälte einige Stunden lang einwirkt, so bildet sich *schwefels. Cerotyloxyd;* die Masse wird in kaltes Wasser geworfen, mit diesem ausgewaschen, im luftleeren Raum getrocknet, in Aether gelöst und aus diesem krystallisiren lassen; das Präparat ist löslich in Wasser, namentlich in mit etwas Weingeist versetztem, und hat die Zusammensetzung $C_{54}H_{55}O, SO_3$ (der Schwefelgehalt wurde in der Analyse nicht bestimmt). — Bei der Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Cerotin bildet sich ein durchsichtiger, gelblicher, gummiartiger Körper, dessen Zusammensetzung nahe der Formel $C_{54}H_{41}Cl_{13}O_2$ entsprechend gefunden wurde, und welchen Brodie als *Chlor-Cerotal* bezeichnet, um an die Analogie mit Chloral zu erinnern, bei dessen Bildung gleichfalls 2 Aeq. Wasserstoff aus dem Alkohol ohne Substitution ausgeschieden werden. — Bei der Destillation des Cerotins erhält man einen farblosen festen Körper, dessen Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren von 70 auf 79° gebracht werden konnte; Brodie glaubt, ein Theil des Cerotins verflüchtige sich unzersetzt, während ein anderer zu einem festen Kohlenwasserstoff und Wasser zersetzt werde.

Untersuchung von chinesischem Wachs.

Das ganze Wachs — aus Alkohol und Naphtha umkrystallisirt, mit Aether gewaschen, mit Wasser gekocht,

Untersuchung von chinesischem Wachs.

und nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt — schmilzt bei 82°, und seine Zusammensetzung ist ausgedrückt durch $C_{108}H_{108}O_4 = C_{54}H_{55}O, C_{54}H_{53}O_3$, d. i. cerotins. Cerotyloxyd. — Bei der Destillation des Wachses geht zuerst Cerotinsäure über, und dann eine Substanz, auf welche Kali nicht einwirkt und welche dadurch von der Cerotinsäure befreit werden kann. Diese Substanz enthält vorzugsweise einen festen Kohlenwasserstoff, welcher von einem ihn begleitenden Oel durch Pressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus naphthahaltigem Alkohol und dann aus Aether reiner erhalten werden kann; er schmilzt dann bei 57 bis 58°, und seine Zusammensetzung ist ausgedrückt durch $C_{54}H_{54}$; Brodie nennt ihn *Ceroten*. — Chlorgas verwandelt das geschmolzene Ceroten sehr langsam in ein durchsichtiges Harz, in welchem je nach der Dauer der Einwirkung immer mehr Wasserstoff des Cerotens durch Chlor ersetzt ist (das an Chlor reichste Präparat hatte eine der Formel $C_{54}H_{32}Cl_{22}$ entsprechende Zusammensetzung). — Wird das Ceroten in einer gebogenen und verschlossenen Röhre mehrmals von dem einen Ende nach dem andern hin verflüchtigt, so verwandelt es sich ganz in eine Flüssigkeit.

Flüchtige Oele, Campher, Balsame, Harze und Aehnliches. Flüchtige Oele im Allgemeinen.

Van Hees (1) hat über die Ausbeute an ätherischen Oelen und über das spec. Gew. derselben (bei 15° ?) Folgendes mitgetheilt (die Oele, welche schwerer sind als Wasser, wurden durch Umleiten gespannter Dämpfe um die Blase, die leichteren durch Hindurchleiten von Dampf durch die Vegetabilien bereitet):

				Spec. Gew.
Oleum anisi.	20 Pfd. gaben	5¼	Unz.	0,977
Ol. anisi stellati.	20 Pfd. gaben	8	„	0,976
Ol. calam. arom.	(Altes Oel)	—		0,984
„ „ „	55 Pfd. vorjähr. trockner Kalmus gaben	12	„	0,956
„ „ „	85 „ diesjähr. etwas getrockn. gaben	10	„	0,950

(1) Pharm. Centr. 1847, 380.

			Spec. Gew.
Ol. carvi. 12½ Pfd. vorjähriger Samen gaben . . .	8	Unz.	0,923
„ „ 25 Pfd. frische Samen aus der Eifel gaben	17	„	0,913
„ „ ½ Centner sächsische Samen gab	6	„	0,926
Ol. caryophyll. 10 Pfd. Amboinanelken gaben bei 6maliger Destillation	31	„	1,040
„ „ 8 Pfd. Bourbonnelken gaben	21	„	1,035
„ „ 25 Pfd. holländ. Nelken bei 8mal. Destill.	74	„	1,033
„ „ ¼ Centner Nelkenstiele gab	16	„	1,049
Ol. cass. cinnam. ½ Centner Bruchzimmt gab . . .	2½	„	1,035
Ol. cass. flor. 12½ Pfund gaben	3⅛	„	1,023
Ol. foenic. 10 Pfd. gaben	5	„	0,968
Ol. junip. bacc. 44 Pfd. getrockn. reife Beeren gaben	2¼	„	0,870
„ „ „ 96 „ frische „ „ „	7⅛	„	0,862
„ „ „ 53 „ unreife „ „ „	3	„	0,864
Ol. lavandulae. ½ Centner trockner Blumen gab . .	2	„	0,892

Verhalten flüchtiger Oele zu Jod.

Will (1) beobachtete, dafs bei Zutröpfeln (unter Umschütteln) von Anis- oder Fenchelöl zu einer kalten gesättigten Lösung von Jod in wässeriger Jodkaliumlösung ein gallertartiges Magma entsteht, welches auf Zusatz des 6- bis 8fachen Volums Alkohol einen pulverförmigen Körper absetzt, der durch Waschen mit Weingeist blendend weifs wird. Er theilte weitere Versuche von Rhodius hierüber mit. Hiernach verhalten sich Anis- und Fenchelöl gegen eine solche Jodlösung vollkommen gleich (mit Fenchelöl wurden 54,8 pC. seines Gewichts an festem Product erhalten); mit Kümmelöl, Wermuthöl, Kamillenöl, Rainfarrnöl, Rautenöl, Nelkenöl und Pfeffermünzöl gelingt es nicht, in dieser Art ein ähnliches festes Product zu erhalten. Das mit Fenchel- oder Anisöl dargestellte ist im reinen Zustand ein blendend weifses, nicht krystallinisches, sehr lockeres und äufserst electrisches Pulver, welches bei 100° schmilzt und bei dem Erkalten glasig erstarrt, in höherer Temperatur vollständig verdampft, unter Ausstofsung eines Geruchs nach Anisöl selbst wenn es aus Fenchelöl dargestellt war. Es ist unlöslich in Wasser und in Alkohol, ziemlich löslich in Aether und aus dieser Lösung fällbar durch Alkohol. Kali, Ammoniak, verdünnte Schwefel- und Salzsäure sind darauf selbst bei der Siedehitze ohne Wirkung; concentrirte Salpetersäure zersetzt es nur bei anhaltendem

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 230; Pharm. Centr. 1848, 280.

Verhalten flüchtiger Oele zu Jod.

Kochen; concentrirte Schwefelsäure färbt es sogleich dunkel braunroth und bei dem Erwärmen bildet sich eine zwiebelrothe Lösung, die durch Verdünnen mit Wasser farblos wird. Es ist frei von Jod; für seine Zusammensetzung wurde gefunden:

	aus Fenchelöl			aus Anisöl	$C_{30}H_{18}O_4$	$C_{30}H_{19}O_4$
Kohlenstoff	77,9	78,0	77,7	77,2	78,2	78,0
Wasserstoff	—	8,2	8,5	8,5	7,8	8,2
Sauerstoff	—	13,8	13,8	14,3	13,9	13,8

Die Formel $C_{30}H_{18}O_4$ wird für wahrscheinlicher gehalten, nach welcher man sich die Entstehung so denken kann, dafs zu 3 At. des Stearoptens des Fenchel- und Anisöls (nach Blanchet und Sell $C_{10}H_6O$) 1 At. Sauerstoff tritt. — Bei dem Ueberleiten von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur färbt sich dieser Körper violett, unter Erwärmung, Absorption von Chlor und Entwicklung von salzs. Gas; findet die Einwirkung bei 100° statt, so zeigt sich keine Färbung. Der auf die letztere Art veränderte Körper zeigte die Zusammensetzung

	aus Fenchelöl	aus Anisöl	$C_{30}H_{15}Cl_3O_4$
Kohlenstoff	52,7	51,5	54,0
Wasserstoff	4,7	4,8	4,5
Chlor	31,9	32,7	31,6
Sauerstoff	10,7	11,0	9,9

Man kann also die analysirten Substanzen betrachten als $C_{30}H_{18}O_4$, worin 3 H, und wohl auch etwas mehr, durch Chlor vertreten sind.

Bittermandelöl.

Lepage (1) bestätigte die Angabe von Winckler, dafs die frischen Blätter des Kirschlorbeers Bittermandelöl und Blausäure fertig gebildet enthalten, und dafs beide beim Trocknen völlig verloren gehen. Die getrockneten Blätter enthalten aber noch einen durch heifses Wasser, besser durch Alkohol ausziehbaren Körper (Winckler's amorphes Amygdalin), der mit Mandelemulsion wieder Blausäure und Bittermandelöl liefert, wefshalb in dem Destillat davon zwar noch diese beiden Verbindungen sich vorfinden, aber in weit geringerer Menge als in dem von frischen Blättern.

(1) J. chim. méd. [3] IV, 365; Pharm. Centr. 1848, 877.

Erwärmt man, nach Cahours (1), Phosphorchlorid mit Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff), so destilliren 2 Körper über, von welchen der eine, bei 110° siedende, das von Wurtz entdeckte Phosphoroxychlorid PCl_3O_2 ist; der andere, erst bei 206° siedende und von Cahours *Chlorobenzol* genannte, ist $C_{14}H_6O_2$, also Bittermandelöl in welchem der Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist. ($PCl_5 + C_{14}H_6O_2 = PCl_3O_2 + C_{14}H_6Cl_2$.) Das Chlorobenzol ist farblos, durchsichtig, erwärmt durchdringend riechend, von 1,245 spec. Gew. bei 16°; die beobachtete Dampfdichte ist 5,649, die für eine Condensation auf 4 Vol. berechnete ist 5,595; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und unzersetzbar durch Kalilauge. — Mit einer alkoholischen Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium zersetzt sich das Chlorobenzol in Chlorkalium und in einen weifsen, bei 64° schmelzbaren Körper, das *Sulfobenzol*. Dieses krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Schuppen, ist nicht ohne partielle Zersetzung flüchtig, und liefert durch Behandlung mit Salpetersäure Schwefelsäure und einen gelben, krystallisirbaren, in Alkalien löslichen Körper. Das Sulfobenzol ist $C_{14}H_6S_2$; es ist Bittermandelöl, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Bittermandelöl.

Benzol ($C_{12}H_6$) fand Mansfield (2) in ansehnlicher Menge in demjenigen Theil des Destillats von Steinkohlentheer, welcher zuerst übergeht und auf Wasser schwimmt. Er unterwarf denselben oft wiederholter fractionirter Destillation; die so zuletzt erhaltene Portion Flüssigkeit, welche zwischen 80 und 90° kochte, erkaltete er auf — 10 bis —12°, und trennte den hier flüssig bleibenden und den bei Erwärmen bis gegen 0° hin flüssig werdenden Theil durch Auspressen von dem krystallinisch-festen; letzterer ist Benzol, dessen Siedepunkt Mansfield zwischen 80 und 81°, das spec. Gew. zu 0,85, die Dampfdichte zu 2,823 fand. Mansfield Benzol.

(1) In der S. 368 angeführten Abhandlung. — (2) Chem. Soc. Qu. J. I, 244; Ann. Ch. Pharm. LXIX, 162; Pharm. Centr. 1849, 376.

Benzol. bespricht noch die Anwendbarkeit des Benzols zu practischen Zwecken und die beste Art, es hierfür aus dem Steinkohlentheer zu gewinnen. Die andern Bestandtheile des flüchtigern und auf Wasser schwimmenden Theils des Steinkohlentheers wird er später untersuchen; wir theilen von seinen vorläufigen Angaben hier nur mit, dafs in dem (nach oft wiederholter fractionirter Destillation) bei 100 bis 115° siedenden Theile Toluol ($C_{14}H_8$), in dem bei 140 bis 145° siedenden Cumol ($C_{18}H_{12}$) und in dem zwischen 170 und 175° siedenden wahrscheinlich Cymol ($C_{20}H_{14}$) enthalten ist.

Abel (1) vermochte nicht, das Benzol durch Anwendung oxydirender Mittel in eine Säure überzuführen. Chromsäure und die Mischung von Schwefelsäure mit zweifach-chroms. Kali sind ohne Einwirkung auf dasselbe; Salpetersäure, selbst sehr verdünnte, verwandelt es nur allmälig in Nitrobenzol.

Zimmtöl. Das Zimmtöl zersetzt sich nach Cahours (2) mit Phosphorchlorid nicht so einfach, dafs die entstehenden Producte leicht zu untersuchen wären; es entweicht viel Salzsäure, die Masse wird zähe und zuletzt unter Aufblähen schwarz.

Kümmelöl. Bekanntlich besteht das Kümmelöl (Kreuzkümmelöl) aus zwei Oelen, von welchen das eine, Cuminol, sauerstoffhaltig ($C_{20}H_{12}O_2$) ist und durch Behandlung mit Kali in Cuminsäure ($C_{20}H_{12}O_4$) übergeht, aus welcher ihrerseits durch Destillation mit Baryt oder Kalk Cumol ($C_{18}H_{12}$) erhalten wird, und aus einem sauerstofffreien Oel, Cymol ($C_{20}H_{14}$). In den letzten Jahren ist die Einwirkung von Salpetersäure sowohl auf Cumol als auf Cymol untersucht worden.

Einwirkung der Salpetersäure auf Cumol. Abel (3) hat die Oxydationsproducte des Cumols durch Salpetersäure studirt. Er stellte das Cumol dar,

(1) In der unter (3) angeführten Abhandlung. — (2) In der S. 363 angef. Abhandl. — (3) Phil. Mag. [3] XXXII, 63; Chem. Soc. Mem. III, 441; Ann. Ch. Pharm. LXIII, 308; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 182; J. pr. Chem. XLIV, 148.

indem er Cuminsäure mit dem 4fachen Gewicht an Aetzkalk in einer kupfernen Retorte destillirte, wobei die Temperatur zuletzt bis zum Rothglühen gesteigert wurde; das Destillat wurde über Kali rectificirt; ein anhängender unangenehm-empyreumatischer Geruch liefs sich durch Destillation mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure entfernen. Das über Chlorcalcium getrocknete Cumol ($C_{18}H_{12}$) zeigte den Siedepunkt 148°. Bei dem Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird es schnell zu einem schweren Oel [Nitrocumol, $C_{18}H_{11}(NO_4)$], welches bei längerem Kochen wieder verschwindet und sich in eine gelbliche Krystallmasse verwandelt, die bis auf einen kleinen festen Rückstand [Binitrocumol, $C_{18}H_{10}(NO_4)_2$] in Ammoniak löslich ist. Salzsäure fällt aus der ammoniakalischen Lösung einen weifsen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser wenig löslich ist, in heifsem sich ziemlich leicht auflöst, und bei dem Erkalten letzterer Lösung krystallisirt. Dieses Product ist Nitrobenzoësäure, $C_{14}H_5(NO_4)O_4$, welche aber nur dann reiner erhalten wird, wenn das Cumol mit rauchender Salpetersäure mehrere Tage lang destillirt wurde. — Bei mehrtägiger Einwirkung so verdünnter Salpetersäure, dafs sich bei dem Sieden der Mischung niemals rothe Dämpfe entwickeln, verwandelt sich das Cumol in Benzoësäure ($C_{14}H_6O_4$). Einwirkung von Salpetersäure auf Cumol.

Noad (1) hat die Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol ($C_{20}H_{14}$) studirt. Zur Darstellung des Cymols (2) wurden die bei der Destillation des Kümmelöls zuerst übergehenden zwei Drittheile des Destillats wiederholt über geschmolzenes Kali rectificirt, bis durch diese Behandlung keine Aenderung mehr hervorgebracht wurde (eine kupferne Retorte ist zweckmäfsig, da Glasgefäfse durch das Kali stark Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol.

(1) Phil. Mag. [3] XXXII, 15; Chem. Soc. Mem. III, 421; Ann. Ch. Pharm. LXIII, 281; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 178; J. pr. Chem. XLIV, 145; J. pharm. [3] XIII, 74. — (2) Noad berichtet, dafs Warington (welcher ihm das nöthige Kümmelöl mittheilte) von 84 Pfund Kümmelsamen in 4 Destillationen 2 Pfund 12 Unzen Oel erhielt, und dafs diese nach dem beschriebenen Verfahren 18 Unzen reines Cymol gaben.

Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol.

angegriffen werden). Das spec. Gewicht des durch Chlorcalcium getrockneten Cymols fand Noad 0,8576 bei 16°, den Siedepunkt 171°,5. (Die Darstellung von Cymol durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Campher gab nur geringe Ausbeute). Andauernde Behandlung mit Chromsäure oder mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure lassen das Cymol unverändert. Uebermangansäure wirkt schnell auf Cymol ein, aber es scheint sich keine Säure dabei zu bilden.

Wird ½ Kilogramm verdünnter Salpetersäure (aus gewöhnlicher und dem 6fachen Volum Wasser gemischt) mit etwa 125 Grm. Cymol wiederholt destillirt, so geht die Oxydation ruhig und langsam vor sich; das Oel färbt sich zuerst durch Absorption von Stickoxydgas blau, dann wird es dunkelgelb, und wenn das Uebergegangene 20- bis 30mal in die Retorte zurückgegossen worden ist, so beginnt das Oel schwer und zähe zu werden und auf den Boden der Retorte niederzusinken; die Operation ist (nach 2 bis 3 Tagen) vollendet, wenn auf dem in der Vorlage verdichteten Wasser nicht mehr Oeltröpfchen, sondern weifse Krystalle schwimmen. Die ganze Retorte erfüllt sich dann bei dem Abkühlen mit Krystallen, die um so reiner und weifser sind, um je verdünnter die angewandte Salpetersäure gewesen war. Bei Anwendung concentrirter Salpetersäure tritt bei dem Siedepunkt der Mischung eine stürmischere Reaction ein, und die sich bildende Säure enthält viel von der weiter unten zu beschreibenden Nitrotoluylsäure; letztere bildet sich indefs jedesmal, wenn auch bei Anwendung verdünnterer Säure in geringerer Menge. Zur Reinigung kocht man die mit Wasser gewaschene Säure mit Kalkmilch, filtrirt (wodurch eine gelbe harzige Materie entfernt wird), zersetzt die erkaltete Lösung des Kalksalzes mit Salz- oder Salpetersäure, und wiederholt diese Operation bis die so ausgefällte Säure vollkommen weifs ist; diese löst man dann in Barytwasser, dampft die Lösung im Wasserbad zur Trockne ein, und behandelt die trockne Salzmasse mit

Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol.

kaltem Wasser, wo eine kleine Menge nitrotoluyls. Baryts ungelöst bleibt; mit dem so reiner erhaltenen Barytsalz wiederholt man diese Operation, bis es nicht mehr einen Gehalt an unlöslichem Salz zeigt. Wird dann aus dem reinen Barytsalz die Säure gefällt, gewaschen und umkrystallisirt, so hat man reine *Toluylsäure*, $C_{16}H_8O_4$, welche mit dem Anisylwasserstoff und dem benzoës. Methyloxyd isomer ist. Aus der wässerigen Lösung eines ihrer Salze durch Salz- oder Salpetersäure abgeschieden, ist diese Säure eine schwere, weifse, käsige, aus mikroscopischen nadelförmigen Krystallen bestehende Masse; sie löst sich reichlich in siedendem Wasser und krystallisirt daraus bei dem Erkalten in Nadeln; sie löst sich beinahe nach jedem Verhältnifs in Holzgeist, Alkohol und Aether; erhitzt schmilzt sie und sublimirt unzersetzt zu schönen Nadeln; ganz rein ist sie geruch- und geschmacklos, aber selbst an sehr reiner Säure haftet ein eigenthümlicher widerlicher Geruch. Quantitativ wurden untersucht das Barytsalz (dessen Darstellung eben angegeben wurde und welches nicht in deut lichen Krystallen erhalten werden konnte), das Silberoxydsalz (aus toluyls. Ammoniak durch salpeters. Silberoxyd als ein weifser käsiger Niederschlag erhalten, welcher aus der heifsen wässerigen Lösung in kleinen Nadeln krystallisirt) und das Kupferoxydsalz (aus toluyls. Kali durch schwefels. Kupferoxyd als hellblauer Niederschlag erhalten, welcher sich nur wenig in Wasser, leichter in Ammoniak zu einer tiefblauen Flüssigkeit löst); die Zusammensetzung dieser Salze ist MeO, $C_{16}H_7O_3$. Das toluyls. Aethyloxyd, C_4H_5O, $C_{16}H_7O_3$ (erhalten durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas, Abdestilliren von ¾ der Flüssigkeit, Zusatz von Wasser zu dem Rückstand, Digeriren des sich dann ausscheidenden schweren schwarzen Oels mit Ammoniak, Waschen mit Wasser, Digeriren mit Chlorcalcium und Rectificiren) ist eine farblose aromatische Flüssigkeit, welche bei 228° (19° höher als das benzoës. Aethyloxyd, C_4H_5O, $C_{14}H_5O_3$)

Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol.

siedet. Das Kalisalz ist sehr löslich und krystallisirt nur schwierig in Nadeln; das Natronsalz ist noch löslicher und konnte nicht in Krystallen erhalten werden; das Ammoniaksalz krystallisirt in kleinen Prismen, und das Kalksalz aus der concentrirten wässerigen Lösung in langen glänzenden Nadeln. — Wird die Toluylsäure mit einem grofsen Ueberschufs von Aetzbaryt destillirt, so geht Toluol ($C_{14}H_8$) über, dessen Siedepunkt Noad zu 109° bis 110°,5 fand (1).

Wird Cymol mit rauchender Salpetersäure destillirt (ist diese nicht von der höchsten Concentration, so bildet sich ein indifferenter, krystallinischer, nur schwierig zu Nitrotoluylsäure umzuwandelnder Körper), so tritt heftige Einwirkung ein; wird die Destillation so lange fortgesetzt als sich noch rothe Dämpfe entwickeln, so scheidet sich bei dem Abkühlen der Retorte eine krystallinische Masse ab, und Zusatz von Wasser bringt einen reichlichen Niederschlag hervor. Die ganze Masse wird auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser und dann mit Ammoniak gewaschen, wo sich der gröfste Theil löst und nur wenig ölige Substanz zurückbleibt. Aus der ammoniakalischen Lösung wird die neugebildete Säure durch Salzsäure abgeschieden, mit kaltem Wasser gewaschen, in heifsem Alkohol gelöst, mit Thierkohle zum Sieden erhitzt, und freiwilliger Verdunstung überlassen. Es krystallisirt alsdann *Nitrotoluylsäure*, $C_{16}H_7(NO_4)O_4$ [Toluylsäure, worin 1 H durch 1 (NO_4) ersetzt ist] in prachtvollen blafsgelben rhombischen Prismen. Quantitativ untersucht wurden das Barytsalz dieser Säure (aus dem Ammoniaksalz durch Chlorbaryum als weifser käsiger Niederschlag gefällt, welcher sich reichlich in siedendem Wasser löst und daraus bei dem Abkühlen in sternförmig vereinigten Krystallen anschiefst), das Silberoxydsalz (aus dem Ammoniaksalz

(1) A. W. Hofmann hat in einem Zusatz zu Noad's Abhandlung mitgetheilt, dafs Glenard und Boudault's Dracyl mit Toluol ($C_{14}H_8$) nicht blos isomer, sondern identisch ist; auch aus ersterem konnte Nitrotoluol und daraus Toluidin dargestellt werden.

durch salpeters. Silberoxyd als käsiger Niederschlag gefällt, welcher aus der Lösung in siedendem Wasser bei dem Erkalten sich in federartigen Krystallen absetzt, die nur wenig in Alkohol löslich sind; bei zu langem Sieden mit Wasser schwärzt es sich), und das Kalksalz (ebenso mit Chlorcalcium erhalten als ein krystallinischer Niederschlag, welcher aus der wässerigen Lösung als ein Haufwerk schiefer rhombischer Säulen krystallisirt), deren Zusammensetzung MeO, $C_{16}H_6(NO_4)O_3$ ist; sodann nitrotoluyls. Aethyloxyd, C_4H_5O, $C_{16}H_6(NO_4)O_3$ (durch Destilliren der alkoholischen, mit Chlorwasserstoffgas gesättigten, Lösung der Säure bis das Uebergehende mit Wasser sich milchig trübt, Behandeln des schweren gelben ölartigen, bei dem Erkalten krystallinisch erstarrenden, Rückstandes mit kohlens. Kali, Waschen desselben mit Wasser, Umkrystallisiren aus Alkohol), welches lichtgelbe angenehm riechende, im Wasserbad schmelzende und dann nur langsam wieder erstarrende Krystalle bildet, und das nitrotoluyls. Methyloxyd, C_2H_3O, $C_{16}H_6(NO_4)O_3$ (auf entsprechende Weise dargestellt, aber zur Reinigung auch mit kochender starker Salpetersäure behandelt), welches gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch ist. Von dem Kali- und dem Natronsalz gilt das für die entsprechenden toluyls. Salze bemerkte; das Ammoniaksalz krystallisirt aus der wässerigen Lösung in langen Nadeln, und verliert schon bei dem Kochen mit Thierkohle seinen ganzen Ammoniakgehalt; das neutrale Ammoniaksalz giebt mit schwefels. Kupferoxyd ein basisches Kupferoxydsalz. — Eine Mischung rauchender Schwefel- und Salpetersäure wirkt auf die Nitrotoluylsäure nicht ein.

Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol.

Römisch-Kümmelöl.

Römisch-Kümmelöl giebt nach Cahours (1) bei der Destillation mit Phosphorchlorid, neben Phosphoroxychlorid, eine bei 255 bis 260° destillirende, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, *Chlorocuminol*, $C_{20}H_{12}Cl_2$, d. i. Römisch-Kümmelöl, in

(1) In der S. 363 angeführten Abhandlung.

welchem der Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist ($C_{20}H_{12}O_2 + PCl_5 = PCl_3O_2 + C_{20}H_{12}Cl_2$). Mit einer weingeistigen Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium bildet das Chlorocuminol Chlorkalium und einen klebrigen unangenehm riechenden Körper.

Römisch-Kamillenöl.

Untersuchungen über Römisch-Kamillenöl und Rautenöl hat Gerhardt (1) mitgetheilt. — Römisch-Kamillenöl (von *Anthemis nobilis*) ist grünlich und angenehm riechend; bei 160° beginnt es zu destilliren, aber der Siedepunkt steigt allmälig bis 180° und selbst bis 190°, wo er dann längere Zeit stationär bleibt und bei welcher Temperatur etwa $\frac{2}{3}$ des Oels übergehen. Zuletzt steigt der Siedepunkt bis 210°, was durch einen Gehalt des Oels an einem harzigen Bestandtheil verursacht wird. In dem zwischen 200 und 210° Uebergegangenen wurden 75,6 bis 76,0 pC. Kohlenstoff, 10,6 bis 10,8 Wasserstoff und 13,2 bis 13,9 Sauerstoff gefunden. Durch fractionirte Destillation kann dieses Oel nicht in nähere Bestandtheile zerlegt werden. Wässerige Kalilösung wirkt nicht auf es ein; wird es mit gepulvertem Kalihydrat gelind erwärmt, so bildet bald das Ganze eine gallertartige Masse, ohne dafs Gasentwickelung dabei stattfindet, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Oel wieder unverändert ab. Erhitzt man aber die gallertartige Masse stärker, oder erhitzt man Römisch-Kamillenöl mit einer alkoholischen Kalilösung, so zerlegt sich das Oel in einen sich höher oxydirenden sauerstoffhaltigen Bestandtheil und in einen Kohlenwasserstoff. Bei dem Schmelzen von überschüssigem Kali mit dem Oel bläht sich die Masse durch Entwickelung von Wasserstoff stark auf, und zugleich geht ein angenehm riechender Kohlenwasserstoff über; wird die rückständige Masse mit Schwefelsäure übersättigt, so stöfst sie saure Dämpfe von Angelikasäure ($C_{10}H_8O_4$) aus, welche sich leicht nadelförmig condensiren. Ein Gehalt

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 96; J. pr. Chem. XLV, 321; Ann. Ch. Pharm. LXVII, 235; Pharm. Centr. 1848, 801; Chem. Gaz. 1848, 483; im Ausz. Compt. rend. XXVI, 225.

an dieser Säure ist die Ursache, wefshalb das Römisch-Kamillenöl sauer reagirt. Wird Römisch-Kamillenöl während einiger Minuten mit alkoholischer Kalilösung gekocht, so tritt der sauerstoffhaltige Bestandtheil an das Kali und nur der Kohlenwasserstoff bleibt in Auflösung; wird jetzt destillirt und der getrocknete Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt, so scheidet sich Valeriansäure ($C_{10}H_{10}O_4$) ab. Der bei Behandlung des Oels mit festem Kali übergehende oder nach der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung aus dem Destillat durch Zusatz von Wasser und Chlorcalcium abscheidbare Kohlenwasserstoff wird durch Rectification über Kalium gereinigt; er riecht angenehm citronenartig und kocht bei 175°; seine Zusammensetzung ist $C_{10}H_8$; mit rauchender Schwefelsäure giebt er keine gepaarte Verbindung. Gerhardt ist der Ansicht, der sauerstoffhaltige Bestandtheil, welcher zusammen mit diesem Kohlenwasserstoff das Römisch-Kamillenöl bildet, sei $C_{10}H_8O_2$, das Aldehyd der Angelikasäure. Römisch-Kamillenöl.

Für das Rautenöl (von *Ruta graveolens*) hatte Will (1) die Zusammensetzung $C_{28}H_{28}O_3$ gefunden, und eine solche Dampfdichte, dafs diese Formel eine Condensation auf 4 Vol. ausdrückt, aber den Siedepunkt hatte er zwischen 218 und 245° sich ändernd beobachtet. — Gerhardt (2) hatte nach Will's Analysen vermuthet, das Rautenöl möge im reinen Zustand $C_{20}H_{20}O_2$ und isomer mit dem Stearopten aus dem Pfeffermünzöl sein. — Cahours (3) hatte gezeigt, dafs das mehrmals rectificirte Rautenöl constant bei 228 bis 230° siedet, bei — 1 bis — 2° zu glänzenden Blättchen krystallisirt, die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_2$ hat und eine solche Dampfdichte, dafs diese Formel eine Condensation auf 4 Vol. ausdrückt. Er hatte gefunden, dafs das Oel durch concentrirte Salpetersäure in eine ölartige flüchtige Säure $C_{20}H_{20}O_4$ verwandelt wird, welche er Rutinsäure Rautenöl.

(1) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 235; Berzelius' Jahresbericht XXI, 351. — (2) Précis de chimie organique II, 153. — (3) Thèse de chimie, présentée à la faculté des sciences de Paris, 1845.

Rautenöl. nannte und als deren Aldehyd das Oel betrachtet werden könne. — Gerhardt fand nun jetzt, dafs das Oel bei 218° zu kochen anfängt und der Siedepunkt bis zu 236° steigt, wo er beinahe stationär bleibt; das Destillat kochte bei 233°. In dem zuerst Uebergehenden fand er 77,7 pC. Kohlenstoff, 12,8 Wasserstoff, 9,5 Sauerstoff, welche Zahlen keiner Formel entsprechen; die Zusammensetzung des letzten Drittheils von dem bei der Destillation Uebergehenden entsprach hingegen der Formel $C_{20}H_{20}O_2$. Das Rautenöl vereinigt sich mit einem Gemenge von Kalk und Kali; bei Erhitzung bis zu 290° erfolgt keine Gasentwickelung, die Masse ist dann gelblich und bei dem Auflösen in Salzsäure scheidet sich viel unverändertes Oel ab. Leitet man die Dämpfe des Oels über geschmolzenes Chlorzink, so bildet sich ein Kohlenwasserstoff von unermittelter Zusammensetzung. Durch Auflösen des sauerstoffhaltigen Bestandtheils des Oels ($C_{20}H_{20}O_2$) in dem 3- bis 4fachen Volum gewöhnlichen Weingeists, Durchleiten von Chlorwasserstoffgas bis die Flüssigkeit braun und rauchend war, Abdestilliren der flüchtigeren Bestandtheile und Zusatz von Wasser zu dem Rückstand wurde ein bei 230 bis 235° kochendes Oel erhalten, welches aber angenehm nach Früchten roch und nach einiger Zeit fest wurde, unter Bildung von Krystallen, welche bei 13° schmolzen, gleichfalls die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_2$ hatten, sich in kalter concentrirter Schwefelsäure leicht und fast ohne Färbung lösten und bei dem Erhitzen damit eine gepaarte Säure gaben, deren Barytsalz in Wasser löslich war (das gewöhnliche Rautenöl zeigt dieses Verhalten nicht). Gerhardt hebt hervor, dafs das Rautenöl die Zusammensetzung des Aldehyds der Caprinsäure hat; eine wässerige Lösung von salpeters. Silberoxyd wirkt bei dem Kochen kaum auf es ein, aber bei dem Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung wird das Silber reducirt. Wird 1 Theil Oel mit 1 Theil gewöhnlicher Salpetersäure, die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, erwärmt, so tritt eine heftige, längere Zeit andauernde, Reaction ein;

kocht man nach Beendigung derselben die Masse, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, und setzt dann Kalilauge zu, so scheidet sich eine gewisse Menge eines nicht sauren, sehr scharf riechenden Oels ab; aus der alkalischen Lösung wird durch Schwefelsäure eine ölige Säure ausgeschieden, welche durch Rectification gereinigt wurde; sie wurde als Pelargonsäure ($C_{18}H_{18}O_4$) erkannt (das Barytsalz und das Silbersalz, MeO, $C_{18}H_{17}O_3$, wurden analysirt; die alkoholische Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit wässerigem salpeters. Kupferoxyd einen blaugrünen Niederschlag, aus dessen Lösung in kochendem Alkohol bei dem Verdampfen des Alkohols grüne ölige Tropfen sich abscheiden, welche bei dem Erkalten krystallisiren und pelargons. Kupferoxyd, bei 100° getrocknet CuO, $C_{18}H_{17}O_3 + 2\,HO$, sind). Bei der Darstellung des Barytsalzes aus der Säure wurde mehrmals aufser pelargons. Baryt auch ein anderes, in Alkohol weniger lösliches und später auskrystallisirendes Salz, caprins. Baryt, erhalten. Gerhardt hält die Caprinsäure und Cahours Rutinsäure (beide sind $C_{20}H_{20}O_4$) für identisch. — Cahours selbst (1) nahm die Priorität mehrerer dieser von Gerhardt über das Rautenöl gemachten Angaben in Anspruch, welche Gerhardt (2) auch anerkannte; ersterer theilte bei dieser Gelegenheit noch weiter mit, auch er habe gefunden, dafs je nach der Dauer der Einwirkung der Salpetersäure auf Rautenöl sich auch noch andere Säuren, $C_{18}H_{18}O_4$ und $C_{16}H_{16}O_4$ z. B., bilden, und dafs die Rutinsäure (oder Caprinsäure, $C_{20}H_{20}O_4$) mit Phosphorchlorid behandelt eine flüchtige Flüssigkeit $C_{20}H_{19}ClO_2$, Rutylchlorür, gebe, welche mit Kali Chlorkalium und rutins. Kali bilde. Rautenöl.

Doveri (3) hat Untersuchungen über das Thymianöl (von *Thymus vulgaris*) mitgetheilt. Das untersuchte Oel Thymianöl.

(1) Compt. rend. XXVI, 262. — (2) Compt. rend. XXVI, 361. — (3) Ann. ch. phys. [3] XX, 174; J. pr. Chem. XLI, 318; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 374; Pharm. Centr. 1847, 539.

Thymianöl. war rothbraun und setzte nach einiger Zeit Stearopten ab, von starkem Geruch, der nur bei sehr verdünnter Verbreitung an Thymian erinnerte, und Lackmus schwach röthend. Rectificirt war es schwach gelb gefärbt. Das rectificirte Thymianöl kommt bei der Destillation bei etwa 150° zum Sieden, der Siedepunkt steigt rasch bis 175°, wo er lange constant ist, dann steigt er langsam bis 180°, dann rasch bis zu 230°, von wo an er sich nur langsam bis 235° erhebt. — Die Zusammensetzung des bei 175 bis 180° Uebergehenden fand Doveri ausdrückbar durch $C_{34}H_{26}O$, aber die Dampfdichte nur = 4,8, während sie sich (unter Voraussetzung einer Condensation auf 4 Vol.) zu 8,3 berechnet; er hält diese Flüssigkeit defshalb für ein Gemenge (vergl. unten). Wurde sie mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und der Ueberschufs desselben durch Einleiten von Kohlensäure entfernt, so bildete sich eine leicht bewegliche rothbraune Flüssigkeit, welche einige Grade unter 0° fest und bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wurde; nach längerem Stehen setzten sich hierin kleine prismatische Krystalle ab; bei — 17° wurde die ganze Masse fest, und zerfiel dann auf einem porösen Stein in kleine weifse Krystalle und in eine absorbirt werdende Flüssigkeit. Wasserfreie Phosphorsäure wirkt auf den bei 175 bis 180° übergehenden Theil des Thymianöls nicht bemerkbar ein. — Der bei 230 bis 235° übergehende Theil ist dickflüssiger als der eben besprochene, und seine Zusammensetzung ausdrückbar durch $C_{20}H_{15}O_2$, womit die Dampfdichte übereinstimmt (beobachtet wurde sie zu 5,5, sie berechnet sich unter Voraussetzung einer Condensation auf 4 Vol. zu 5,3). Salpetersäure greift diese Flüssigkeit heftig an, unter Entwicklung von Kohlensäure und salpetrigen Dämpfen; der mit vielem Wasser gewaschene Rückstand bildet eine weiche, harzartige, orangegelbe, eigenthümlich unangenehm riechende Masse, welche sich in Alkohol löst und aus dieser Lösung durch Wasser in hellgelben Flocken gefällt wird, und mit wässerigen Alkalien roth-

braune, bei dem Schütteln stark schäumende Lösungen bildet. Mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt sie sich, wird weinroth und syrupartig, und giebt dann ein Destillat, welches noch einigemale über wasserfreie Phosphorsäure und dann mit Wasser rectificirt eine leichte, sehr flüssige, farblose, naphtha-artig riechende, bei 175° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O$ bildet, die also aus dem bei 230 bis 235° übergehenden Theil des Thymianöls durch Entziehung von 1 HO entstanden ist. Durch wiederholte Destillation dieser Flüssigkeit über wasserfreie Phosphorsäure wurde noch 1 HO entzogen, und eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{13}$ dargestellt, welcher bei 180° zu sieden scheint. Doveri glaubt, dafs dieser Kohlenwasserstoff in freiem Zustand in dem Thymianöl enthalten sei, und mit einem seiner Hydrate gemischt den bei 175 bis 180° übergehenden Theil dieses Oels bilde. Thymianöl.

Oel von Matricaria parthenium.

Dessaignes und Chautard (1) haben das flüchtige Oel von *Matricaria parthenium* untersucht, welches durch Destillation der oberen Hälfte der Pflanze (Zweige, Blätter und Blumen) dargestellt war. Es ist grünlich; das im heifsen und trocknen Sommer 1846 dargestellte erfüllte sich bis zum andern Tag mit grofsen krystallinischen Blättern von Stearopten; das im Sommer 1845 dargestellte zeigte dieses nicht. Das bei 4 bis 5° ausgeschiedene und ausgeprefste Stearopten riecht stark und rein nach Campher, es schmilzt bei 175° und siedet constant bei 204°. Die Analyse ergab in diesem Stearopten 78,8 pC. Kohlenstoff und 10,7 Wasserstoff; es ist also identisch mit dem Campher der Laurineen, dessen Gegenwart in mehreren flüchtigen Oelen der Labiaten schon Proust nachgewiesen hatte, und der in diesem Fall in einer Pflanze der Syngenesisten vorkommt. Das von dem ausgeschiedenen Stearopten getrennte Oel kam bei 160° ins Kochen, der Siedepunkt stieg rasch bis

(1) J. pharm. [3] XIII, 241; J. pr. Chem. XLV, 45; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 342; Pharm. Centr. 1848, 505.

205°, und von da bis 220° ging der gröfste Theil des Oels über, unter Zurücklassung eines gefärbten Rückstands. Durch fractionirte Destillation war kein Oel von constantem Siedepunkt zu erhalten; alle Destillate setzten Stearopten ab; in dem bei 160 bis 168° Uebergehenden wurden 86,5 Kohlenstoff und 11,6 Wasserstoff gefunden, in dem bei 210 bis 220° Uebergehenden 77,0 Kohlenstoff und 10,3 Wasserstoff. D. und C. glauben, in dem flüchtigen Oel der *Matricaria parthenium* seien aufser dem Stearopten ein Kohlenwasserstoff $C_5 H_8$ und ein Oel mit gröfserem Sauerstoffgehalt als das Stearopten enthalten.

Imperatoriaöl. Hirzel (1) untersuchte das Imperatoriaöl, welches durch Destillation der gestofsenen Meisterwurzeln (von *Imperatoria ostruthium*) mit Wasser erhalten wird; es scheidet sich dann auf der Oberfläche des Destillats dunkelbraun aus (der unteren Schicht entzieht Aether bei dem Schütteln noch etwas von diesem Oel). Mit Wasser destillirt hinterläfst es einen theerigen Rückstand und giebt es ein farbloses Destillat, in welchem (nach dem Trocknen durch Chlorcalcium) 84,8 bis 85,6 pC. Kohlenstoff, 11,4 Wasserstoff und 3,0 bis 3,8 Sauerstoff gefunden wurden. Dieses kommt bei 170° ins Sieden, aber der Siedepunkt steigt fortwährend; für das bei 170 bis 180° Uebergehende wurde nahe die eben angegebene Zusammensetzung gefunden, in dem bei 200 bis 220° Uebergehenden hingegen 81,1 pC. Kohlenstoff, 11,7 Wasserstoff und 7,2 Sauerstoff. Bei der Destillation des Oels mit wasserfreier Phosphorsäure wurde eine farblose, rosmarin-ähnlich riechende Flüssigkeit erhalten, von der Zusammensetzung $C_{30}H_{24}$, aus welcher durch Einleiten von Chlorwasserstoff, Destilliren der entstehenden rothgelben Flüssigkeit mit Wasser, Trennung vom Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium eine Verbindung $C_{30}H_{25}Cl$ erhalten wird. Mit Chlor bildet das Oel, unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff, eine gelbe dicke, ölige Flüssigkeit.

(1) Mittheilungen der Zürcher naturforschenden Gesellsch. Nr. 27; J. pr. Chem. XLVI, 292; Pharm. Centr. 1849, 37; Chem. Gaz. 1849, 98.

Nach Hurault (1) scheint das Valerianaöl in den Baldrianwurzeln nicht fertig gebildet enthalten zu sein, sondern sich erst bei Einwirkung des Wassers zu bilden; reiner Aether entziehe den Wurzeln kein flüchtiges Oel. Valerianaöl.

Cloez (2) hat (unbekannt, wie es scheint, mit Bernays' (3) Beobachtungen) darauf aufmerksam gemacht, dafs das Oel von *Tropaeolum majus* schwefelhaltig ist; nach ihm ist es dichter als Wasser und kocht bei 120 bis 130°. Oel von Tropaeolum majus.

Aus dem Terpenthinöl und mehreren mit ihm isomeren flüchtigen Oelen $C_{20}H_{16}$ kann unter gewissen Umständen ein krystallisirter Körper entstehen, dessen Zusammensetzung Blanchet und Sell (4) durch $C_{20}H_{20}O_4$, Dumas (5) durch $C_{20}H_{22}O_6$ ausdrückbar fanden. Dieser Körper wurde als Terpenthincampher oder Terpenthinölhydrat bezeichnet. Wiggers (6) fand, dafs sich dieser Körper leichter bildet, wenn man Terpenthinöl mit Salpetersäure und Alkohol zusammenstehen läfst, und bestimmte seine Zusammensetzung zu $C_{20}H_{20}O_4$; Deville (7) bestätigte diese Art der Bildung, und bestimmte die Zusammensetzung zu $C_{20}H_{22}O_6$. Wiggers (8) fand bei einer späteren Untersuchung dieses Körpers, für welchen Berzelius die Benennung *Terpin* vorschlug, dafs er im krystallisirten Zustand $C_{20}H_{22}O_6$, getrocknet $C_{20}H_{20}O_4$ ist. Neue Untersuchungen hierüber hat nun List (9) angestellt. Er bereitete die Verbindung nach Wiggers' Vorschrift, wobei Terpenthinöl.

(1) Aus Recueil etc. (S. 672), Janvier 1847, 38, in J. pharm. [3] XII, 69. — (2) Aus Recueil etc., Janvier 1847, 36, in J. pharm. [3] XII, 69. — (3) Repert. Pharm. [2] XXXVIII, 387; Berzelius' Jahresber. XXVI, 670. — (4) Ann. Ch. Pharm. VI, 267; Berzelius' Jahresber. XIV, 301. — (5) Ann. ch. phys. [2] LVII, 334; Berzelius' Jahresber. XV, 315. — (6) Ann. Ch. Pharm. XXXIII, 358; Berzelius' Jahresber. XXI, 335. — (7) Instit. 1841, 427; Berzelius' Jahresber. XXII, 293 und Instit. 1843, 89; Berzelius' Jahresber. XXIV, 477. — (8) Ann. Ch. Pharm. LVII, 247; Berzelius' Jahresber. XXVII, 440. — (9) Ueber das s. g. Terpenthinölhydrat (Inauguraldissertation), Göttingen 1848; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVII, 362; Pharm. Centr. 1848, 689; J. pr. Chem. XLIII, 499; Instit. 1848, 188; Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 125; J. pharm. [3] XV, 317.

Terpenthinöl. er die von diesem gemachte Angabe bestätigt fand, dafs die Einwirkung der Sonnenstrahlen die Bildung des Terpins sehr begünstigt; die erhaltenen Krystalle sind, wie schon Rammelsberg (1) gefunden hatte, rhombisch, $\infty P . P . \infty \bar{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 77^{\circ}44'$; $P : \infty P = 127^{\circ}2'$); sie sind $C_{20}H_{20}O_4 + 2\ HO$ und schmelzen unter 100°, wobei 2 HO entweichen (diese entweichen auch bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure). Die wasserfreie Verbindung $C_{20}H_{20}O_4$ schmilzt bei 103° und erstarrt bei 91°, bei raschem Abkühlen und bei Schutz vor Feuchtigkeit zu einer amorphen Masse, welche durch Anhauchen, Zutritt von Feuchtigkeit überhaupt und von Alkohol- oder Aetherdämpfen, so wie bei Erwärmung auf 36° unter Anziehung der atmosphärischen Feuchtigkeit sofort unter Volumvergröfserung krystallinisch wird. Das entwässerte Terpin sublimirt nur, solange ein Strom von Luft oder von Wasserdampf begünstigend einwirkt. Wird zu einer heifsen Lösung von Terpin in Wasser eine geringe Menge einer Säure gemischt, so trübt sich die Flüssigkeit milchig, unter Ausscheidung einer Verbindung $C_{20}H_{17}O$, welche Wiggers bereits bei Erwärmung von Terpin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhalten hatte, und für welche List den Namen *Terpinol* vorschlägt; dieses riecht, namentlich bei gröfserer Verdünnung, angenehm; sein spec. Gew. ist 0,852, sein Siedepunkt 168°. List glaubt, die Bildung des Terpinols beruhe darauf, dafs sich zunächst eine Verbindung von Terpinol und Säure bilde, welche sofort wieder in ihre Bestandtheile zerfalle. — Leitet man Chlorwasserstoff zu gepulvertem Terpin, so zergeht die Masse unter Temperaturerhöhung zu einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit, aus welcher sich bald ein krystallinischer Körper ausscheidet, welcher sich auch bei dem Einleiten von Chlorwasserstoff in Terpinol bildet. Dieser Körper bildet aus kaltem Alkohol umkrystallisirt lange dünne perlmutter-

(1) Pogg. Ann. LXIII, 570; Berzelius' Jahresber. XXV, 606.

glänzende Blätter; seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_{18}Cl_2$ (er ist mit der von Blanchet und Sell (1) und von Dumas (2) untersuchten festen Chlorwasserstoffverbindung isomer, unterscheidet sich aber von dieser durch seine Löslichkeit in Alkohol und durch etwas höheren Schmelzpunkt); er schmilzt bei 50° und erstarrt bei 46°. Eine dieser Chlorverbindung entsprechende Jodverbindung scheint zu existiren, konnte jedoch nicht rein dargestellt werden. Bei der Destillation entwickelt die Chlorverbindung Chlorwasserstoff, und durch mehrmals wiederholte Destillation und Befreiung von Chlorwasserstoff durch Aetzkalk erhält man ein leichtbewegliches, das Licht stark brechendes Oel von erfrischendem Rosmaringeruch $C_{20}H_{16}$ (dieses bildet sich auch bei wiederholter Destillation des entwässerten Terpins mit wasserfreier Phosphorsäure). Wird die Chlorverbindung mehrere Tage hindurch mit Wasser so im Sieden erhalten, dafs die verdampfende Flüssigkeit zurückfliefst, so wird sie zu Terpinol. Terpenthinöl.

Cailliot (3) hat die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Terpenthinöl untersucht, deren eins — die von Bromeis (4) entdeckte und als Terpenthinsäure, von Rabourdin (5) näher untersuchte und als Terebinsäure bezeichnete Säure ($C_{14}H_{10}O_8$) — schon früher bekannt war. — Läfst man in einem Destillationsapparat zu einem Ueberschusse von Salpetersäure, welche mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, Terpenthinöl in kleinen Mengen zutreten, so kann man die Einwirkung leicht reguliren. Es entwickelt sich salpetrige Säure, Kohlensäure und Blausäure, und unverändertes Terpenthinöl geht über; unterbricht man die Operation, wenn die siedende Flüssigkeit nicht mehr röthliche Dämpfe entwickelt, so findet sich in der Retorte saure Flüssigkeit und eine harzige Substanz.

(1) Ann. Ch. Pharm. VI, 285. — (2) Ann. Ch. Pharm. IX, 56. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXI, 27; J. pr. Chem. XLII, 233; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXIV, 376; Repert. Pharm. [2] XLVIII, 98. — (4) Ann. Ch. Pharm. XXXVII, 297; Berzelius' Jahresber. XXII, 299. — (5) J. pharm. [3] VI, 285; Berzelius' Jahresber. XXV, 601.

Terpenthinöl. Dampft man die saure Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand mit Wasser, so bleibt eine orangefarbige pechartige Substanz zurück. Diese enthält eine harzartige Substanz und zwei Säuren. — Die eine Säure ist unlöslich in Wasser und in Alkohol; sie wird von der harzartigen Substanz, welche gleichfalls in Alkohol unlöslich ist, durch Behandlung mit Ammoniak getrennt. Das entstehende Ammoniaksalz wird durch Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, und die Säure daraus durch eine Mineralsäure abgeschieden. Sie bildet dann ein weifses krystallinisches Pulver, ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Cailliot nennt sie *Terephtalsäure* und betrachtet als ihre Zusammensetzung $C_8H_3O_4$, als die ihres Silbersalzes $AgO, C_8H_2O_3$; er hält es indefs wegen der Zersetzungserscheinungen dieser Säure für wahrscheinlich, dafs sie eine zweibasische Säure und ihre Formel zu verdoppeln sei; dann wäre sie $C_{16}H_6O_8 = C_{16}H_4O_6 + 2\,HO$ und isomer mit der Phtalsäure, von welcher sie sich durch ihre Löslichkeit unterscheidet und durch welche sie aus ihren Salzen abgeschieden wird. Bei dem Erhitzen dieser Säure sublimirt ein Theil unverändert, während ein anderer Theil sich zersetzt, indem sich Kohlensäure entwickelt, Benzol entsteht, mit welchem die sublimirte Säure getränkt ist, und etwas Kohle zurückbleibt. Die terephtals. Salze sind fast alle krystallisirbar; sie sind aufserordentlich entzündlich, so dafs sie gut getrocknet schon durch einen Funken entzündet werden, und glimmen dann wie Zunder, indem sie den Geruch des Benzols ausstofsen. — Die Säure, welche mit der Terephtalsäure in der orangefarbenen Substanz enthalten ist, kann durch kochendes Wasser, Alkohol oder Aether leicht davon getrennt werden; aus der heifsen wässerigen Lösung scheidet sie sich bei dem Erkalten in glänzenden weifsen Nadeln ab. Cailliot nennt diese Säure *Terebenzinsäure;* sie geht bei der Destillation mit Wasser leicht mit diesem über; als ihre Zusammensetzung betrachtet er $C_{14}H_7O_4$ (in Verbindung mit Basen $C_{14}H_6O_3$),

wonach sie 1 At. Wasserstoff mehr enthielte als die Benzoësäure; sie schmilzt bei 169° (49° höher als die Benzoësäure); ihr Siedepunkt liegt hoch, aber in offenen Gefäfsen sublimirt sie schon unter 100°; ihr Aether riecht nach Anis und siedet bei 130° (der Benzoëäther bei 209°). Die terebenzins. Salze zeigen im Allgemeinen die Löslichkeitsverhältnisse der entsprechenden benzoësauren. — Die saure Flüssigkeit, von welcher die orangefarbene pechartige Substanz getrennt ist, giebt concentrirt und dann sich selbst überlassen nach einiger Zeit eine reichliche Krystallisation von Oxalsäure, und später einen graulichweifsen Absatz von Oxalsäure und Terpenthinsäure (Terebinsäure), welchen wenig Terephtalsäure und eine gröfsere Menge Terebenzinsäure beigemengt sind. Die von diesem Absatz getrennte Mutterlauge enthält kleinere Mengen der in diesem enthaltenen Säuren in Salpetersäure und in einer andern Säure gelöst, welche letztere der Lösung eine Orangefarbe mittheilt, und von Cailliot alz *Terechrysinsäure* bezeichnet wird. Zu ihrer Darstellung dampft man die Flüssigkeit bis zu teigiger Consistenz ab, wo die Oxalsäure durch die Salpetersäure zerstört wird, scheidet durch Behandlung mit Wasser etwas Terebenzinsäure ab, neutralisirt die Flüssigkeit mit kohlens. Baryt, wodurch Terebenzinsäure und Terephtalsäure ausgefällt werden, und zersetzt die Barytsalzlösung durch Schwefelsäure; die Terechrysinsäurelösung wird zu weiterer Reinigung zu einer kochenden Lösung von essigs. Bleioxyd gesetzt, wo sich bei dem Erkalten terechrysins. Bleioxyd in mikroscopischen Krystallen abscheidet, und dieses durch Schwefelsäure zersetzt. Die wässerige Lösung der Terechrysinsäure läfst bei dem Abdampfen einen orangegelben, teigigen, unkrystallisirbaren Rückstand, welcher zuerst sauer, dann herbe und bitter schmeckt, und sich in jedem Verhältnifs in Wasser, Alkohol und Aether löst; für das bei 120° getrocknete Bleioxydsalz derselben nimmt Cailliot die Formel $PbO, C_8 H_3 O_4$ an. Die Terechrysinsäure zersetzt sich bei dem Erhitzen; ihre

Terpenthinöl.

Terpenthinöl. Salze sind gelb oder orangeroth und meistens in Wasser löslich; ihr Aether ist eine schleimige, dunkelorangerothe Flüssigkeit, welche sich gleichfalls bei dem Erhitzen zersetzt.

Die harzige Substanz (S. 727), welche sich nach der Einwirkung der Salpetersäure auf Terpenthinöl in der Retorte findet, ist rothbraun, bei gewöhnlicher Temperatur weich und in Alkohol fast vollständig löslich, wenn nur schwache Einwirkung stattgefunden hat; hingegen gelb, bei gewöhnlicher Temperatur zerreiblich und in kochendem Alkohol nur theilweise löslich, wenn die Einwirkung längere Zeit andauerte. Der unlösliche Theil ist Terephtalsäure. Aus dem Rückstand der abgedampften alkoholischen Lösung zieht Wasser Terebenzinsäure aus; was dann zurückbleibt, ist ein Gemenge von drei stickstofffreien Harzen. Für das eine, welches unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Alkohol ist, und sich aus letzterer Lösung als gelbes unkrystallinisches Pulver niederschlägt, in wässerigem Ammoniak und Kali unlöslich ist und erst über 100° schmilzt, giebt Cailliot die Formel $C_{40}H_{24}O_{20}$; die beiden andern sind löslich in kaltem Alkohol, und dem einen (in Ammoniak und Kalilauge unlöslichen, unter 100° schmelzenden) giebt er die Formel $C_{40}H_{24}O_{10}$, dem andern (in Ammoniak und Kalilauge löslichen, bei 100 halbflüssig werdenden) die Formel $C_{40}H_{24}O_{16}$.

Fermentolea. Becker in Mühlhausen (1) hat die Ansicht aufgestellt, die Fermentolea seien den alten Alchemisten wohl bekannt gewesen, und seien das, was bei diesen als Quintessenz bezeichnet werde. — Nach Artus (2) »liegt der Grund des Auftretens der Fermentolea ohne Zweifel in dem höheren organischen Einheitsstreben der Elemente zu Cryptogamen und Infusorien, wozu Stickstoff nothwendig ist, und defshalb auch auf Kosten der Bildung jener Organismen abgeschieden und gebunden wird; daher mufs nun nothwendigerweise ein Freiwerden von Kohlenstoff,

(1) Arch. Pharm. [2] LV, 161. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XV, 25.

Wasserstoff und Sauerstoff erfolgen, welche in *statu nascenti* in chemische Einheit treten und so die Fermentolea erzeugen«. — Bley (1) erhielt aus 150 Pfund Wiesensalbei (*Salvia pratensis*) durch Gährung mit Wasser, Destilliren und Cohobiren 70 Gran eines dunkelrothbraunen Fermentoleum von ätherisch-süfslichem und widerwärtigem Geruch und aromatischem Geschmack, welches sich in jeder Menge mit Alkohol und Aether mischte, in Wasser wenig löslich war, mit fettem Oel leicht mischte, mit Ammoniak ein Liniment bildete, und von welchem Kali nur Spuren aufnahm. — Berzelius (2) hat die bisher bekannten Fermentolea aufgezählt; solche wurden erhalten aus *Gentiana centaureum*, Eichenblättern, Mandelsyrup, *Achillea millefolium*, *Echium vulgare*, *Urtica urens*, *Salix pentandra*, *Plantago*-Arten, *Chelidonium majus*, *Conium maculatum*, gährenden Kartoffeln, Trauben und Getreide. Die Fermentolea zeigen das Gemeinsame, dafs sie in Wasser löslicher sind als die gewöhnlichen flüchtigen Oele, und nach der Analogie mit Fuselöl hält es Berzelius für möglich, dafs sie alkoholartige Körper seien. Fermentolea.

Ueber das flüchtige Oel, welches durch Döbereiner bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure erhalten und als künstliches Ameisenöl bezeichnet, durch Stenhouse (3) bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Weizenmehl oder Sägespäne erhalten und als $C_5H_2O_2$ befunden, endlich von Fownes (4) als aus Kleie mit Schwefelsäure dargestellt und unter dem Namen Furfurol untersucht wurde, sind von dem letzteren (5) neuere Angaben gemacht worden. Aus 64 Unzen (Troy-Gewicht) Weizenkleie mit 32 Unzen Schwefelsäure und einem gleichen Volum Wasser erhielt er ungefähr 1 Unze Furfurol; aus Furfurol.

(1) Arch. Pharm. [2] LI, 257; Pharm. Centr. 1847, 767. — (2) Berzelius' Jahresber. XXVII, 541; Pharm. Centr. 1849, 45. — (3) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 301; Berzelius' Jahresber. XXI, 328. — (4) Ann. Ch. Pharm. LIV, 52; Berzelius' Jahresber. XXVI, 582. — (5) Pharm. J. Trans. VIII, 113.

Furfurol. 64 Unzen Weizenmehl mit 32 Schwefelsäure und einem gleichen Volum Wasser etwa 1¼ Drachmen unreines Furfurol; aus 4 Pfund Stärke mit 2 Pfund Schwefelsäure und einem gleichen Volum Wasser nur unbestimmte Spuren von Furfurol; aus 2 Pfund neuem gewaschenem Leinen mit 1 Pfund Schwefelsäure und einem gleichen Volum Wasser nicht die geringste Spur Furfurol. Um je mehr die Kleie von Stärke, Gluten u. s. w. befreit war, um so gröfser war die Ausbeute an Furfurol. Fownes ist zu der Annahme geneigt, dafs es die von Payen als *matière incrustante* bezeichnete Substanz sei, aus welcher sich das Furfurol bilde. Seine früheren Angaben über diesen Körper berichtigt und vervollständigt er durch folgende. Frisch destillirt ist das Furfurol farblos, aber selbst im Dunkeln färbt es sich bald gelb, an dem Licht in wenigen Stunden braun; ist es mit Wasser zusammen, so tritt diese Färbung langsamer ein. Das spec. Gew. ist 1,1648 bei 15°,6, der Siedepunkt (wenn es von Metall aus siedet) 162°,8 bis 163,°3 bei 29,9 Zoll (engl.) Barometerstand; bei jeder Destillation schwärzt und zersetzt es sich etwas. Es löst sich bei 15,°6 in dem 12fachen Gewicht Wasser, und bei höherer Temperatur in weniger. Die Dampfdichte fand er 3,49; unter Voraussetzung der Condensation von $C_5H_2O_2$ auf 2 oder von $C_{10}H_4O_4$ auf 4 Vol. berechnet sich 3,34.

Auch Cahours (1) hat Untersuchungen über das Furfurol mitgetheilt. Aus 1,5 Kilogr. Kleie mit 1,25 Schwefelsäure, welche vorher mit 3 Liter Wasser verdünnt worden, erhielt er durchschnittlich an Furfurol 2,63 pC. von dem Gewicht der angewandten Kleie; bei Anwendung von etwas weniger Schwefelsäure 2,5 bis 2,6 pC. Die Kleie giebt für sich mit Wasser destillirt dieses Oel nicht, und es mufs sich aus einem andern Bestandtheil als Holzfaser, Stärke oder Gluten bilden, da jeder dieser Körper für sich mit

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 277; J. pharm. [3] XV, 170; Ann. Ch. Pharm. LXIX, 82; J. pr. Chem. XLVI, 45; Pharm. Centr. 1849, 52.

Schwefelsäure destillirt nicht die geringste Spur Furfurol bildet. — Für dieses fand er den Siedepunkt 162°, die Dampfdichte 4,34. Chlor und Brom geben mit dem Furfurol schwarze harzartige Producte, Salpetersäure bei jedem Grad der Verdünnung zuletzt Oxalsäure; Schwefelsäure mit Braunstein wie auch Chromsäure verwandeln es in eine braune Substanz. Die Richtigkeit der von Fownes über das Furfuramid und das Furfurin gemachten Angaben fand Cahours bestätigt. Bei raschem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine concentrirte alkoholische Lösung von Furfurol schlägt sich harzartig, bei langsamem Einleiten in eine verdünnte Lösung schlägt sich als krystallinisches weifses Pulver *Thiofurfol* nieder, $C_{10}H_4S_2O_2$, Furfurol in welchem die Hälfte des darin enthaltenen Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt ist. Thiofurfol bildet sich auch bei Einwirkung von Schwefelammonium auf eine Lösung von Furfurol; es schmilzt bei dem Erhitzen unter Ausstofsung eines starken und unangenehmen Geruchs, stärker erhitzt brennt es mit bläulicher, wenig rufsender Flamme. Bei der Destillation zersetzt sich das Thiofurfurol unter Bildung einer gelben, krystallisirten, schwefelfreien Substanz, welche aus Alkohol umkrystallisirt lange, farblose oder schwach gelbliche, diamantglänzende, in kaltem Wasser unlösliche, in heifsem wenig lösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln bildet, deren Zusammensetzung $C_{18}H_8O_4$ ist, und deren alkoholische Lösung sich an der Luft langsam unter Bräunung zersetzt. (Wegen der Bildung dieses Körpers glaubt Cahours, die angegebene Formel für das Thiofurfol sei mindestens zu verdoppeln). In entsprechender Weise wie das Thiofurfol wurde auch *Seleniofurfol*, $C_{10}H_4Se_2O_2$, dargestellt als eine harzige, sich leicht verändernde Substanz. Furfurol.

Ueber Oenanthol vergl. S. 565.

Cahours (1) fand, dafs Mesitylen mit rauchender Salpetersäure ein braunrothes, schweres, stark riechendes Oel Mesitylen.

(1) In der S. 387 angeführten Abhandlung.

giebt, welches aber keine bestimmte Verbindung ist. Wird hingegen Mesitylen tropfenweise und unter Umrühren in eine Mischung von rauchender Schwefel- und Salpetersäure eingetragen, so scheidet sich bald ein weifser flockiger Körper aus, welcher nach dem Trocknen sich als aus verfilzten feinen Nadeln bestehend ausweist. Man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, trennt diesen Körper von ihr, wascht und trocknet ihn. Diese Verbindung ist $C_6H_5NO_4$ (also Kane's salpetrigs. Pteleyloxyd); sie läfst sich bei gelinder Erwärmung sublimiren.

Campher. Bineau(1) hat Beobachtungen über das Verhalten des Camphers zu mehreren Säuren mitgetheilt. — Campher absorbirt die schweflige Säure rasch und giebt eine farblose Flüssigkeit, welche schwerer ist als Wasser, Jod reichlich auflöst, und aus welcher die schweflige Säure an der Luft, unter Zurücklassung von unverändertem Campher, leicht entweicht. Die Verbindungsverhältnisse sind sehr veränderlich, wie man aus folgender Zusammenstellung ersieht, wo A die Temperatur, B den Druck (in Millimetern), C die von 100 Campher aufgenommene Menge Säure bedeutet :

A	24,0	24,0	24,0	21,0	20,0	15,5	15,5	14,0	14,0	12,5	12,5
B	524	650	745	670	730	355	744	611	738	529	703
C	25,5	30,8	35,4	34,7	39,7	28,0	47,6	40,4	48,6	37,3	49,1
A	12,5	10,0	10,0	10,0	8,0	8,0	8,0	4,0	4,0	2,0	2,0
B	727	320	560	720	804	503	682	490	720	469	650
C	50,5	31,7	42,6	55,8	33,0	42,0	57,4	46,0	73,6	48,4	72,0

Hieraus läfst sich ableiten, dafs unter einem Druck von 700^{mm} die Verhältnisse annähernd sind :

A	24,0	20,0	15,5	14,0	12,5	10,0	8,0	4,0
C	33,1	37,7	44,3	46,8	48,9	54,0	58,6	70,5

Campher verändert sich nicht in Stickoxydgas, aber bei Zutritt von Sauerstoff bildet sich dieselbe Flüssigkeit, die auch durch directe Behandlung von Campher mit Untersalpetersäure entsteht; sie ist schwach gelblich, stöfst an trockner Luft röthliche Dämpfe aus bis sie mit einer Haut

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 326; J. pr. Chem. XLVI, 296.

von Campher überzogen ist, und giebt mit Wasser die Zersetzungsproducte der Untersalpetersäure und einen Niederschlag von Campher; die mit Campher bei 18° gesättigte Verbindung enthält auf 21 Säure 79 Campher. Wird diese Verbindung der Einwirkung schwefliger Säure ausgesetzt, so wird diese letztere absorbirt, rothe Dämpfe entwickeln sich und eine weifse krystallinische Verbindung scheidet sich allmälig ab, welche sich selbst überlassen rothe Dämpfe entwickelt und für deren Zusammensetzung sehr veränderliche Resultate gefunden wurden. — Auch die Verbindung von Campher mit Chlorwasserstoff fand Bineau sehr wechselnd zusammengesetzt, wie aus folgendem hervorgeht, wo A, B und C dasselbe wie oben bedeuten : Campher.

A	24,0	20,0	18,5	18,5	13,0	9,0	7,0	7,0	3,0	3,0
B	747	740	735	744	320	288	270	740	232	738
C	19,0	20,0	20,4	20,5	15,3	15,8	16,3	24,0	17,0	26,0

Der Campher hört auf, Chlorwasserstoff zu absorbiren:

unter	22	34	39	42	Centimeter Druck
bei	12	15	20	24°	

Fluorkieselgas und Schwefelwasserstoffgas sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf den Campher. Der Dampf von wasserfreier Schwefelsäure verwandelt bei langsamer Einwirkung auf stark erkalteten Campher ihn (fast ohne Gasentwickelung) in eine weifse, schwach bräunliche Masse, aus welcher Wasser den gröfsten Theil des Camphers unverändert abscheidet.

Ricker (1) beschrieb eine Substanz, welche sich aus frischem Bergamottöl nach längerem Stehen abgesondert hatte, als Hesperidin, mit welchem Namen, wie Berzelius (2) schon früher bemerkte, man verschiedene Substanzen bezeichnet zu haben scheint. Ohme (3) erklärte die von Ricker beschriebene Substanz und die als Hesperidin überhaupt bezeichneten Körper für gewöhnliche Stearoptene (4). Hesperidin.

(1) Jahrb. pr. Pharm. XIV, 326. — (2) Berzelius' Jahresber. XXII, 452. — (3) Arch. Pharm. [2] LIII, 287; Pharm. Centr. 1848, 384. — (4) Für das aus der wässerigen Lösung krystallisirende Hesperidin kann dies nicht angenommen werden.

Fester Kohlenwasserstoff aus Bernstein.

Nach Reich (1) entwickelt sich, wenn präparirtes Bernsteinpulver mit höchst concentrirter Kalilauge zum Sieden erhitzt und bis zur Trockne destillirt wird, ein sehr starker Camphergeruch, und in der Vorlage sammelt sich neben wässeriger Flüssigkeit eine weifse Substanz von den Eigenschaften des Camphers, welche von Vogel's (2) (durch trockne Destillation des Bernsteins erhaltenen) Bernsteincampher verschieden ist. — Einen von letzterem verschiedenen Körper erhielten auch Bley und Diesel (3), als bei der Destillation von Bernstein schnell und stark gefeuert wurde. Dieser Körper setzte sich im Retortenhals neben der Bernsteinsäure gelb und wachsförmig ab, liefs sich durch Umschmelzen mit Wasser und Auflösen in absolutem Alkohol reinigen, war leichter als Wasser, weich, geschmack- und geruchlos, bei 85 bis 86° schmelzend, etwas über 300° siedend, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen; es wurden in ihm 86,1 pC. Kohlenstoff und 13,7 Wasserstoff gefunden, nahe entsprechend der Formel CH und der Zusammensetzung des Ozokerits, mit welchem er überhaupt viele Uebereinstimmung zeigte.

Tolubalsam.

Der Tolubalsam, über welchen aus neuerer Zeit Untersuchungen von Fremy (4) und von Deville (5) vorlagen, ist neuerdings von E. Kopp (6) untersucht worden. Dieser fand in dem Balsam sehr wenig Tolen ($C_{10}H_8$), freie Zimmtsäure ($C_{18}H_8O_4$), ein in Alkohol leicht lösliches Harz ($C_{36}H_{19}O_8$) und ein in Alkohol schwer lösliches Harz ($C_{36}H_{20}O_{10}$); das erstere Harz betrachtet

(1) Arch. Pharm. [2] LI, 26. — (2) Gehlen's neues allgemeines Journal der Chemie (1805) V, 272. — (3) Arch. Pharm. [2] LV, 171; Pharm. Centr. 1849, 138. — (4) Ann. ch. phys. [2] LX, 180; Berzelius' Jahresber. XX, 396. — (5) Ann. ch. phys. [3] III, 151; Berzelius' Jahresbericht XXII, 349. — (6) Ann. ch. phys. [3] XX, 379; Compt. rend. XXIV, 614; J. pharm. [3] XI, 425; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 372; J. pr. Chem. XLI, 326; Pharm. Centr. 1847, 433; ausführlicher Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 145.

er als den eigentlichen Grundbestandtheil des Tolubalsams, Tolubalsam. aus welchem durch Einwirkung der Luft das andere Harz und Zimmtsäure sich bilden. — Für das nach Deville's Methode dargestellte Tolen fand er den Siedepunkt zwischen 154 und 160°, das spec. Gew. 0,858 bei 10°; für die Zusammensetzung desselben hält er die Formel $C_{10}H_8$ für wahrscheinlicher als die von Deville angenommene $C_{12}H_9$; es verharzt sich in offenen Gefäfsen. — Kopp bestätigte, dafs Zimmtsäure, und keine Benzoësäure, in dem Tolubalsam enthalten ist; dafs Deville und Andere Benzoësäure darin gefunden hatten, erklärt er aus einer Veränderung, welche die Harze in dem Balsam bei der Destillation oder bei Behandlung mit concentrirter alkalischer Lauge erleiden. Er beobachtete, dafs Zimmtsäure, mit concentrirter caustischer Natronlauge gemischt und mit Chlor behandelt, zu Chlorzimmtsäure, $C_{18}H_7ClO_4$, wird, und dafs sie mit concentrirter Salpetersäure behandelt zuerst zu Nitrozimmtsäure, dann zu Benzoësäure, dann zu Nitrobenzoësäure wird. Er stellte nitrobenzoës. Aethyloxyd, C_4H_5O, $C_{14}H_4(NO_4)O_3$, dar (durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Lösung der Säure), und fand es weifs, farblos, aromatisch riechend und schmeckend, in blätterigen Krystallen des rhombischen Systems krystallisirend, bei 47° schmelzend und bei 296° siedend. Bei dem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium scheidet sich Schwefel ab, und es entsteht ein krappgelbes Harz und eine organische Basis, welche letztere fest, farblos, warzenförmig krystallisirend, in Alkohol und in Aether löslich ist, und schwierig krystallisirende Salze bildet. — Das in Alkohol (auch in Aether) leicht lösliche Harz, $C_{36}H_{19}O_8$, ist braun, durchscheinend, in der Kälte brüchig, glänzend; sein Pulver backt schon bei 15° zusammen und schmilzt bei 60°; concentrirte Schwefelsäure färbt es purpurroth; in caustischem Kali gelöst oxydirt es sich leicht an der Luft und geht dann in das folgende Harz über. Bei

Tolubalsam. der trocknen Destillation giebt es unter Gasentwickelung eine ölige Flüssigkeit, welche durch concentrirte Kalilauge in Benzoën und Benzoësäure zerlegt wird, und noch ein anderes klares, nicht saures, über 250° siedendes Oel. — Das in Alkohol (und in Aether) unlösliche Harz, $C_{36}H_{20}O_{10}$, ist bräunlich-gelb, geruch- und geschmacklos, schmilzt erst über 100°, wird durch Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe (die Lösung färbt sich an feuchter Luft violettroth) und durch caustisches Kali mit brauner Farbe gelöst. — Wird 1 Theil der harzartigen Bestandtheile des Tolubalsams, wie sie nach dem Behandeln desselben mit Sodalösung zurückbleiben, mit 4 Thln. gewöhnlicher Salpetersäure erhitzt, so findet heftige Einwirkung statt, Bittermandelöl, Blausäure und etwas Benzoësäure gehen über, und in der Retorte bleibt aufser einem Harz und rothgelber Flüssigkeit eine gelbe flockige Masse (Benzoësäure, welcher ein gelber Farbstoff hartnäckig anhängt, und sie an dem Krystallisiren hindert, aber bei dem Erhitzen und dem Verflüchtigen der Benzoësäure zurückbleibt).

Harze im Allgemeinen. Betrachtungen über die Entstehung der Harze im Allgemeinen (welchen er auch mehrere sonst gewöhnlich von ihnen unterschiedene Substanzen, wie Santonin, Asaron, Helenin, Cubebin, Athamantin u. a., zurechnet) hat Heldt (1) mitgetheilt. Er leitet ihre Entstehung aus den ätherischen Oelen ab, welche nach ihm entweder $C_{10}H_8$, oder Hydrate dieses Kohlenwasserstoffs, oder Oxyde desselben sind. Für mehrere Harze oder von ihm als solche betrachtete Körper zeigt er, dafs, wenn man ihre atomistische Zusammensetzung auf gleichen Gehalt an Kohlenstoff und zwar an 120 C berechnet, sie als $C_{120}H_{96}$, worin mehr oder weniger Wasserstoff durch Sauerstoff vertreten ist, betrachtet werden können; die ätherischen Oele selbst, deren Zusammensetzung durch $C_{10}H_8$ oder ein Multiplum dieser Formel ausdrückbar sei, können eine verschiedene rationelle Zu-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 48.

sammensetzung haben, je nach derjenigen in ihnen enthaltenen Menge Wasserstoff, welche durch Sauerstoff ersetzt werden kann. Für eine grofse Anzahl von Harzen erörtert er ausführlich, aus was und wie die Bildung derselben vor sich gehen möge. Wir können hier auf die Einzelnheiten dieser Erörterungen nicht eingehen, und geben nur die allgemeineren Resultate derselben, wie sie Heldt aufstellt. — 1) Eine Reihe von Harzen entsteht, indem aus der Zusammensetzung der zugehörigen Oele eine gewisse Anzahl von Wasserstoffäquivalenten in Form von Wasser abgeschieden und durch eine äquivalente Menge von Sauerstoff ersetzt wird; sie sind Substitutionsproducte. (Epsiloncopalharz, Harz von *Ceradia furcata*, Helenin, Alphaharz von Styrax Benzoin, Santonin, Eugenin, Gummigutharz, Cubebin, Phlobaphen, Anemonin, Asaron, Weichharz der Myrrhe, Chrysophansäure.) Einige der so gebildeten Harze verbinden sich mit Basen, andere nicht; alle lösen sich in Wasser. — 2) Eine zweite Klasse von Harzen entsteht nach dem 1.) Gesetz unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente des Wassers; sie können als Hydrate von Substitutionsproducten betrachtet werden. (Styracin, leicht lösliches Euphorbiumharz, Anime, Erythroretin [Rothharz des Rhabarbers], Mastix, Bernstein, Pastoharz, Cerin, Lactucon, Caryophyllin, Elemiharz, Kuhbaumharz, Aloëtin.) Diese Harze sind meist indifferent und löslich in Alkohol und Aether. — 3) Eine dritte Klasse entsteht aus den ätherischen Oelen nach dem 1.) Gesetz unter Aufnahme von noch mehr Sauerstoff; sie können als Oxyde von Substitutionsproducten betrachtet werden. (Copaivabalsam, Sylvinsäure, Pimarsäure, die durch Johnston untersuchten Harze von *Pinus abies*, Oxysylvinsäure, Betulin, Birkenrindenharz, Plantanenharz, Parietin, Athamantin, schwer lösliches Euphorbiumharz, Myrrhin, Alpha-, Beta- und Gammaharz des Copals, Dammaraharz.) Sie verbinden sich meistens mit Basen ohne Abscheidung von Wasser aus ihrer Zusammensetzung; ihre Löslichkeit in Alkohol

Harze im Allgemeinen.

und Aether nimmt mit der Zunahme des Sauerstoffs zu, der Schmelzpunkt hingegen in demselben Verhältnisse ab. — 4) Eine vierte Klasse von Harzen entsteht nach dem 3.) Gesetz unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser; sie können als Hydrate der Oxyde von Substitutionsproducten betrachtet werden. (Die übrigen Harze der Coniferen, Phäoretin [Braunharz des Rhabarbars] Aporetin, Jalappenharz.) Das aufgenommene Wasser wird bei der Vereinigung dieser Harze mit Basen nicht abgeschieden. — 5) Endlich werden Harze gebildet durch Aufnahme von Wasser in die Zusammensetzung der ätherischen Oele. (Weichharz des Elemi, Perubalsam, Brean und Icican.) — Die künstliche Nachbildung von Harzen aus ätherischen Oelen durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, Salpetersäure oder Chromsäure gelang nicht.

Dammarharz. Das Dammarharz, welches zuletzt von R. D. Thomson (1) untersucht worden war (nach diesem soll es aus zwei Harzen, Dammarsäure, $C_{40}H_{30}O_7 + HO$, und Dammaran, $C_{40}H_{31}O_6$, bestehen, das ganze Harz aber die Zusammensetzung des letzteren Bestandtheils besitzen), ist einer neuen Untersuchung durch A. B. Dulk (2) unterworfen worden. Das Harz beginnt bei 73° zu fliefsen; es ist schwer verbrennlich und hinterläfst 0,215 pC. Asche, welche neben Schwefelsäure Spuren von Eisen, Kalk und besonders Kali enthält. Alkohol und Aether lösen das Harz nur theilweise (unter Zersetzung), fette und ätherische Oele, so wie Schwefelsäure lösen es vollständig; letztere nimmt bei der Lösung gelbe, purpurrothe und zuletzt fast schwarze Färbung an, und aus dieser Lösung kann (wenn Erwärmung vermieden wurde) durch Zusatz von Wasser das Harz wieder weifsgelb ausgefällt werden, welches jedoch dann etwas verändert zu sein scheint (es wird bei dem Auswaschen grünlich, erweicht erst bei 84° und schmilzt

(1) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 351; Berzelius' Jahresber. XXIV, 490. — (2) Dissertatio de resinis, praesertim de resina Dammarae. Vratislaviae 1846; J. pr. Chem. XLV, 16; Pharm. Centr. 1847, 917.

völlig bei 100°). Essigsäure und Salzsäure, Kali- und Ammoniakflüssigkeit wirken fast gar nicht auf es ein; Salpetersäure löst es unter Zersetzung; durch Erhitzung mit chlors. Kali, Salzsäure und Wasser wird das feingepulverte Harz zu einem weifsgelben Schaume, welcher (über Schwefelsäure getrocknet) etwa 26 pC. Chlor enthält. Bei Destillation des Harzes mit Natronkalk zwischen 120° und 320° werden zuerst Wasserstoff, dann Kohlenwasserstoffe entwickelt. In dem ganzen Harz wurden 82,4 bis 82,7 pC. Kohlenstoff, 11,2 bis 11,3 Wasserstoff und 6,0 bis 6,3 Sauerstoff gefunden. — Das Harz enthält nach Dulk einen Kohlenwasserstoff (Dammaryl), eine Säure desselben und vielleicht auch ein Hydrat desselben. Alkohol und Aether, welche diese Bestandtheile trennen, zersetzen sie auch zugleich theilweise. Von dem Harz wurden bei aufeinander folgenden Behandlungen gelöst durch schwachen Alkohol 36 pC. *(Dammarylsäurehydrat)*, durch absoluten 43 pC. *(Dammarylsäure)*, durch Aether 13 pC. *(Dammaryl)*, ungelöst blieben 8 pC. Für das Dammarylsäurehydrat giebt Dulk die Formel $C_{45} H_{36} O_3 + HO$; es ist als Pulver weich und sehr electrisch und schmilzt bei 56°; seine alkoholische Lösung röthet sehr schwach Lackmus. Für die (wasserfreie) Dammarylsäure stellt er die Formel $C_{45} H_{36} O_3 = Da$ auf; sie schmilzt bei 60° und röthet Lackmus stärker. Er beschreibt verschiedene Salze, welchen er die Formeln KO, Da_2, KO, HO, Da_3, AgO, Da_2, AgO, HO, Da_3, $AgO, 2\,HO, Da_4$ beilegt. — Das Dammaryl beschreibt er als ein weifses, amorphes, bei 145° erweichendes, bei 190° schmelzendes Pulver, von der Zusammensetzung $C_{45} H_{36}$; als es längere Zeit Wasserdämpfen von 110° ausgesetzt war, ging es in ein Harz von der Zusammensetzung des natürlichen Dammarharzes über. — Den bei der oben angegebenen Behandlung nach dem Ausziehen mit Aether zurückgebliebenen Rückstand hält Dulk für ein Hydrat des Dammaryls, $2\,C_{45}H_{36} + HO$. Dammarharz.

Hinsichtlich der Säuren des Fichtenharzes vgl. S. 572.

Guajakharz. Ueber die Eigenschaft des Guajakharzes und der damit bereiteten weingeistigen Tinktur, sich unter gewissen Umständen zu bläuen, hat Schönbein (1) Untersuchungen angestellt. Gewöhnlicher freier Sauerstoff bewirkt die Bläuung nicht, wohl aber Chlor, Brom, Jod, Ozon, die Hyperoxyde von Mangan, Blei und Silber, Goldoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Uebermangansäure, Chromsäure, Untersalpetersäure, unterchlorigs. Alkalien, fein zertheiltes Platin, Eisen- und Kupferchlorid, Ferridcyankalium, frische Kartoffeln (namentlich an den Augen oder Keimen) u. a. Die blaue Färbung wird aufgehoben durch Phosphor, fein zertheiltes Zinn, Eisen, Zink u. a., Schwefel- und Selenwasserstoff, schweflige Säure, Eisen- und Zinnoxydulsalze, Ferrocyankalium, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Alkalien; und endlich verschwindet sie auch von selbst, aber ungleich schnell je nach dem die Bläuung auf die eine oder eine andere Art hervorgerufen war. Durch öfteres Bläuen und Entbläuen, wie auch durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft kann dem Guajakharz und der Guajaktinktur die Eigenschaft, sich bläuen zu lassen, entzogen werden. — Ueber die Bläuung des Guajakharzes hat auch Riegel (2) Beobachtungen mitgetheilt.

Eine Verfälschung von Jalappen- und Scammoniumharz mit Guajakharz entdeckt man, nach Smedt und Boudet (3), durch Zusatz von etwas unterchlorigs. Natron zu der alkoholischen Lösung des Harzes, wo eine grüne, zu Boden sinkende Verbindung entsteht; eine Verfälschung von Jalappenharz mit Guajakharz nach Pasquier-Nalinne (4) auch durch Zusammenbringen mit Quecksilberchlorid und Mandelseife, wo im Fall der Verfälschung eine tiefblaue Färbung entsteht.

Caoutchouc. In den letzten Jahren ist man durch verschiedene Methoden dahin gelangt, dem Caoutchouc die Eigenschaft zu

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 489; LXXV, 351. 357; Pharm. Centr. 1848, 283; 1849, 173. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XIV, 252. — (3) J. chim. méd. [3] III, 65. — (4) J. chim. méd. [3] III, 551.

ertheilen, dafs es bei allen Temperaturen, also auch in der Kälte, elastisch und biegsam bleibt. Bekanntlich verdankt man diese Erfindung ursprünglich Hancock, welcher fand, dafs Caoutchouc, bei gewissen Temperaturen in ein Bad von schmelzendem Schwefel getaucht, diesen stark absorbirt, sich schwärzlich färbt und zuletzt die Consistenz von Horn erlangt. Denselben Zustand in beliebigen Graden erlangt man auch, wenn Caoutchouc mit Schwefel getrocknet und dann einer Temperatur von 85° ausgesetzt wird, oder wenn man es in Terpenthinöl löst, welches mit Schwefel gesättigt ist, u. a. Das Product, in England „*vulcanized rubber*" genannt, bleibt in allen Temperaturen biegsam und weich, während gewöhnliches Caoutchouc bei einigen Graden über 0° starr wird; es wird durch die bekannten Lösungsmittel (Schwefelkohlenstoff, Steinöl, Terpenthinöl) nicht angegriffen, und widersteht der Compression in höherem Grade. Caoutchouc.

Die Methode von Parkes (1) besteht darin, dafs man das Caoutchouc in Blättern in ein Gemisch von 40 Th. Schwefelkohlenstoff und 1 Th. Chlorschwefel taucht. Dickere Massen werden davon nicht durchdrungen.

Moulton (2) vermischt das Caoutchouc mit unterschwefligs. Blei (durch Zersetzung eines Bleisalzes mit unterschwefligs. Kalk) oder künstlichem Schwefelblei, und erwärmt auf 106° bis 150°.

Für die Anwendung von schwefligs. Gas (?) zu gleichem Zwecke hat Westhead (3) ein Patent genommen.

Die unter dem Namen *Gutta-Percha* bekannt gewordene Substanz ist von Soubeiran und von Kent näher studirt worden. — Soubeiran (4) that dies an Proben, welche ihm vom Handelsministerium (in Paris) zugegangen und von Gutta-Percha.

(1) Repert. of p. Inv. 1847, 46; Dingl. pol. J. CIV, 455. — (2) Lond. J. of Arts 1847, 123; Dingl. pol. J. CVII, 169. — (3) Lond. J. of Arts 1848, 347; Dingl. pol. J. CIX, 47. — (4) J. pharm. [3] XI, 17; Dingl. pol. J. CIII, 415. — Ueber den Ursprung und die Gewinnung der Gutta-Percha vergl. daselbst, auch J. pharm. [3] XIII, 35; über die mechanische Verarbeitung derselben vergl. Dingl. pol. J. CVII, 25. 458; CIX, 118.

Gutta-Percha. China gebracht worden waren. Es waren runde, etwas abgeplattete Brode; diese sind aus übereinander liegenden zähen, hautartigen Blätterschichten, von dem Geruche des alten Käses und zugleich des Leders, zusammengesetzt. Sie bestehen aus reiner Gutta-Percha, einer Pflanzensäure, Casëin, in Aether und Terpenthinöl auflöslichem und einem in Alkohol löslichem Harze, sowie Extractivstoff. Die mit Alkohol und Aether behandelte, in Terpenthinöl gelöste, mit Alkohol gefällte und gewaschene, und bei 100° getrocknete Gutta-Percha gab bei der Analyse 83,5 pC. Kohlenstoff und 11,5 Wasserstoff; als die Zusammensetzung der ganz reinen betrachtet Soubeiran $C_{12}H_{10}$, entsprechend 87,8 Kohlenstoff und 12,2 Wasserstoff. Faraday fand in dem Caoutchouc 87,2 Kohlenstoff und 12,8 Wasserstoff. Gutta-Percha wäre also gleich zusammengesetzt mit Caoutchouc, unterscheidet sich aber in den physikalischen Eigenschaften wesentlich, insbesondere durch die Abwesenheit der grofsen Elasticität und durch die Eigenthümlichkeit, bei 100° plastisch aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder fest zu werden.

Nach E. N. Kent (1) löst sich die Gutta-Percha in Terpenthinöl, Harz-, Gutta-Percha-, Theeröl, Tereben und Chlorwasserstoff-Tereben; aus diesen Lösungen bleibt nach dem Fällen oder Abdampfen bei der Gutta-Percha stets eine gewisse Menge des Kohlenwasserstoffs zurück, die sich nicht abscheiden läfst. Die Gutta-Percha löst sich ferner in reinem Chloroform und Schwefelkohlenstoff, woraus sie unverändert mit Alkohol gefällt werden kann, — und in reinem Aether, aber in diesem nur sehr schwach. — Sämmtliche Lösungen sind braun und klären sich selbst nach Monaten nicht; Lösungen der Gutta-Percha in 16 Th. des Lösungsmittels können klar, aber nur sehr langsam filtrirt werden. Das unlösliche, suspendirte, besteht aus einem rothen, in Wasser löslichen, durch Alkohol fällbaren Farbstoffe, aus Erden, Spähnen und Fasern von Holz etc. —

(1) Sill. Am. J. [3] VI, 246. — Ueber eine neue Art Gutta-Percha aus holländ. Ostindien vergl. die Anzeige in J. pr. Chem. XLV, 460.

Wird eine Chloroformlösung mit 3 Th. Aether gemengt und einige Zeit unter 15° erhalten, so fällt die Gutta-Percha als ein weifses Pulver nieder, welches gewaschen und getrocknet eine zarte, weifse, markähnliche Masse bildet. Streicht man diese auf eine Glasplatte, so entsteht eine dem Glacéehandschuhleder ähnliche Haut, die aber in der Wärme durchsichtig wird. Gutta-Percha.

Die rohe Gutta-Percha enthält ein, in Alkohol, Aether und Terpenthinöl lösliches, gelbes Harz. Sie ist sehr electrisch (1).

Preisser (2) hatte 1843 Angaben veröffentlicht, wonach er aus einer grofsen Anzahl von organischen Substanzen die Farbstoffe rein, farblos und krystallinisch dadurch wollte dargestellt haben, dafs er den weingeistigen oder ätherischen Auszug der Farbsubstanz mit einem von ihm für Bleioxydhydrat gehaltenen Körper fällte, die entstehende Bleioxydverbindung mit Schwefelwasserstoff zersetzte, und die entstehende Auflösung vor Luftzutritt geschützt verdunstete. Er stellte die Ansicht auf, die verschiedenen Farben, welche man in einer organischen Farbsubstanz treffe, seien nur verschiedene Oxydationsstufen eines und desselben farblosen Körpers. — Von seinen Angaben hat sich bei späteren Versuchen Nichts bestätigt. Arppe (3) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs, was Preisser für Bleioxydhydrat gehalten und durch Fällung von salpeters. Bleioxyd mit Ammoniak dargestellt hatte, basisch salpeters. Bleioxyd sei, dessen Säuregehalt die Thatsachen, bei dem Farbstoff der Cochenille z. B., jedenfalls anders ausfallen lassen mufs, als Preisser sie beobachtet zu haben angab. Elsner (4) beob- Farbstoffe.

(1) Eine Beobachtung, welche besonders Marchand (J. pr. Chem. XLIII, 301) bestätigte (vergl. auch S. 266). — (2) Dissertation sur l'origine et la nature des matières colorantes organiques etc. Rouen 1843; Berzelius' Jahresber. XXIV, 508. — (3) Ann. Ch. Pharm. LV, 101; Berzelius' Jahresber. XXVI, 684. — (4) J. pr. Chem. XXXV, 377; Berzelius' Jahresber. XXVI, 685.

achtete gleichfalls für verschiedene rothe und gelbe Pflanzenfarbstoffe ein anderes Verhalten, als das von Preisser ihnen beigelegte; Schlieper (1) fand Preisser's Angaben in Beziehung auf den rothen Farbstoff des Saflors (Carthamin) und Schiel (2) in Beziehung auf den Krappfarbstoff in keiner Weise bestätigt. Bolley (3) hat nun bei der Untersuchung des Farbstoffs vom Rothholz, vom Sandelholz, von der Alkanna, vom Drachenblut, von der Quercitronrinde ebenfalls Preisser's Behauptungen ganz unrichtig gefunden, und diese sammt den von Preisser aufgestellten Schlufsfolgerungen widerlegt.

Farbstoff von Anchusa tinctoria. Der Farbstoff der *Anchusa tinctoria* (der falschen Alkannawurzel), welcher früher nur von Pelletier (4) und von John (5) untersucht worden war und von welchem man wufste, dafs seine Lösungen durch Kochen verändert werden, ist durch Bolley und R. Wydler (6) einer neuen Untersuchung unterworfen worden. Die zerschnittenen Wurzeln wurden zuerst mit Wasser ausgezogen, welches im Anfang braun, dann längere Zeit gelb gefärbt ablief; dieser wässerige Auszug schmeckte kratzend und bitter, reagirte etwas sauer, zeigte undeutlich die Reactionen der Gerbsäure, und hinterliefs bei dem Verdampfen eine braune Materie von ähnlichem Geschmack (vergl. unten). Die wieder getrockneten Wurzeln wurden dann mit gewöhnlichem Weingeist ausgezogen; bei dem Erhitzen desselben bis zum Kochen geht die rothe Farbe in trübes Violett und dann in Graugrün über; aber wenn etwas Salzsäure zugesetzt worden, findet dieser Farbenwechsel nicht statt. Mit diesem Zusatz wurde der Weingeist gröfstentheils abdestillirt, aus der rückständigen concentrirten Flüssigkeit und dem, was

(1) Ann. Ch. Pharm. LVIII, 369; Berzelius Jahresber. XXVII, 471. — (2) Ann. Ch. Pharm. LX, 76. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXII, 129; im Ausz. J. pr. Chem. XLIII, 507. — (4) Journ. de physique LXXIX, 278. — (5) Chemische Schriften IV, 81. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXII, 141; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 657, J. pr. Chem. XLIII, 509; J. pharm. [3] XIII, 452, an welchem letzteren Ort statt Angustura immer Alkanna zu lesen ist.

sie abgesetzt hatte, der Farbstoff mit Aether ausgezogen, und der ätherische Auszug mit Wasser gewaschen; nach dem Verdampfen blieb eine dunkelrothe, harzähnliche, spröde Masse. Die weingeistige Lösung derselben wird durch Alkalien blau gefärbt, durch Säuren in rothen Flocken, durch weingeistige Lösung von Zinnchlorid violett, durch weingeistige Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd gar nicht, durch solche von basisch essigs. Bleioxyd graublau gefällt. Saure Eigenschaften fanden B. und W. an diesem Farbstoff nicht, und schlagen defshalb statt der von Pelletier gewählten Bezeichnung Anchusasäure die Benennung *Anchusin* oder *Alkannaroth* vor; die von ihnen dafür gefundene Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{35}H_{20}O_8$ (welche fast dieselbe procentische Zusammensetzung wie die von Pelletier vorgeschlagene $C_{17}H_{10}O_4$ verlangt); in den Bleioxydniederschlägen schwankte der Bleioxydgehalt zwischen 50 und 77 pC. — Bei dem Abdampfen des weingeistigen Auszugs unter Kochen bleibt ein schwarzgrüner Rückstand, welchen Wasser theilweise löst, indem es sich intensiv braun färbt; aus dem ungelöst Zurückbleibenden nimmt Aether viel mit grüner Farbe auf, und hinterläfst bei dem Abdampfen *Alkannagrün* als eine in Weingeist nicht sehr lösliche Substanz, deren Zusammensetzung durch $C_{34}H_{22}O_8$ ausgedrückt ist, so dafs also das Alkannaroth durch Aufnahme von 2 HO und Austreten von CO_2 (von diesem Austreten von Kohlensäure überzeugten sich B. und W.) in Alkannagrün übergeht. — Das salzsäurehaltige Auswaschwasser von der Darstellung der ätherischen Lösung des Alkannaroths gab bei dem Abdampfen einen rothbraunen, Chlorammonium enthaltenden Rückstand (Ammoniak war auch enthalten in dem braunen, aus der Wurzel mit kaltem Wasser bereiteten Extract; den hierin enthaltenen braunen Stoff betrachten B. und W. als mit dem eben erwähnten Rückstand identisch). Diese braune Substanz, welche leicht in Wasser, nicht in Aether oder starkem Weingeist löslich ist, wurde der Formel $NH_4O, C_{29}H_{15}O_{28}$ entsprechend

Farbstoff von Anchusa tinctoria.

zusammengesetzt gefunden. — Die weingeistige Lösung des reinen rothen Farbstoffs ändert bei dem Kochen die Farbe nicht, aber bald, wenn etwas von dem wässerigen, braunen, ammoniakhaltigen Extract oder etwas freies Ammoniak zugesetzt wird.

Farbstoff der Morinda citrifolia. Anderson (1) hat den Farbstoff von *Morinda citrifolia* (*Sooranjee*) untersucht, welchen er als *Morindin* bezeichnet. — Wird die Rinde der Wurzel mit dem sechsfachen Gewicht rectificirten Weingeists gekocht und heifs filtrirt, so scheidet sich bei dem Abkühlen der tief braunrothen Flüssigkeit ein brauner, flockiger Niederschlag ab, welcher aus Morindin und etwas rothem Farbstoff besteht; bei wiederholter Behandlung der Wurzelrinde in derselben Weise scheidet sich das Morindin immer reiner, zuletzt in kleinen gelben Krystallnadeln ab. Es wird durch Umkrystallisiren aus 50procentigem Weingeist und dann (um es frei von unorganischer Substanz zu erhalten) durch Umkrystallisiren aus schwach mit Salzsäure angesäuertem Weingeist rein erhalten. Das Morindin krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche vereinigt und getrocknet eine schwefelgelbe, seidenglänzende Masse bilden; es ist wenig löslich in kaltem, löslicher in kochendem (namentlich verdünntem) Weingeist, unlöslich in Aether; in Wasser löst es sich in der Kälte wenig, in der Hitze mehr, und scheidet sich bei dem Erkalten als eine gallertartige Masse aus; in Alkalien löst es sich mit orangerother Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit tiefer Purpurfarbe (die Lösung enthält nach einiger Zeit den Farbstoff in zersetztem Zustand, so dafs er durch Wasser ausgefällt sich in Ammoniak mit Purpurfarbe löst). Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Morindins ist ausgedrückt durch $C_{28}H_{15}O_{15}$. Morindinlösung giebt mit basisch-essigs. Bleioxyd einen leicht zersetzbaren carmoisinrothen, mit Baryt, Strontian oder Kalk einen rothen Nieder-

(1) Trans. of the royal soc. of Edinb. XVI, 435; Chem. Gaz. 1848, 313; Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 35.

schlag; auf Zusatz von Ammoniak mit Eisenchlorid einen braunen, mit Alaun einen röthlichen Niederschlag. — In verschlossenen Gefäfsen erhitzt schmilzt das Morindin, und kommt dann in Kochen, wobei sich orangefarbene Dämpfe eines zu rothen Nadeln sublimirenden Körpers entwickeln und eine kohlige Masse zurückbleibt. Den sublimirten Körper nennt Anderson *Morindon*. Dieses löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und in Aether; in Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe; seine ammoniakalische Lösung giebt mit Alaunlösung einen rothen und mit Barytwasser einen kobaltblauen Niederschlag; die Zusammensetzung des Morindons fand Anderson in Einer Analyse entsprechend der Formel $C_{28}H_{10}O_{10}$, welche er indefs noch nicht als festgestellt betrachtet. Farbstoff der Morinda citrifolia.

Farbstoffe der Flechten. Die als *Roccella tinctoria* bezeichnete Flechte, aus welcher die beste Orseille bereitet wird, war vor 1847 hauptsächlich durch Heeren (1), Kane (2) und Schunck (3) untersucht worden. Heeren fand darin eine besondere Substanz, aus welcher bei gemeinschaftlicher Einwirkung von Luft und Ammoniak sich erst der Farbstoff bilde, und welche er *Erythrin* nannte. Das Erythrin gehe durch Kochen mit Alkohol in einen als *Pseuderythrin* bezeichneten Körper über; in der Flechte sei eine fette Säure, *Roccellsäure*, enthalten. Kane erhielt aus der Pflanze eine Substanz, welche er *Erythrilin* nannte und deren Eigenschaften denen von Heeren's Erythrin ähnlich sind, und einen andern als *Erythrin* bezeichneten, welcher die Eigenschaften von Heeren's Pseuderythrin besitzt. Schunck erhielt (aus der Flechte von Angola und Madagaskar) einen Körper, welcher Heeren's Erythrin und Kane's Erythrilin ähnlich war und von ihm als *Erythrinsäure* bezeichnet wurde, und dessen Verbindung mit Aethyloxyd Heeren's Pseud-

(1) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, II, 313; Berzelius' Jahresber. XI, 275. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXIX, 25; Berzelius' Jahresber. XXII, 364. — (3) J. pr. Chem. XXXVIII, 449; Ann. Ch. Pharm. LXI, 64; Berzelius' Jahresber. XXVII, 299.

Farbstoffe der Flechten. erythrin und Kane's Erythrin entsprach; Heeren's Angaben über die Roccellsäure fand er bestätigt. Neue Untersuchungen über die näheren Bestandtheile der *Roccella tinctoria* und anderer Flechten sind nun von Stenhouse (1) veröffentlicht worden; von den seinigen abweichende Deutungen der von ihm mitgetheilten Thatsachen sind durch Strecker und Schunck gegeben worden, und auch Laurent und Gerhardt haben ihre Ansichten über die Zusammensetzung und die Zersetzungen mehrerer hierher gehörigen Substanzen mitgetheilt. Wir berichten hier zuerst über Stenhouse's Angaben, und lassen dann die verschiedenen anderen Ansichten folgen.

Untersuchung von Roccella tinctoria. Hinsichtlich der südamerikanischen Varietät von *Roccella tinctoria* fand Stenhouse Folgendes. Die Flechte wurde zerschnitten einige Stunden lang mit Wasser macerirt und dann mit Kalkhydrat versetzt, nach dem Umrühren und Absetzenlassen die gelblich gefärbte Flüssigkeit weggenommen, der Rückstand wieder mit Wasser angerührt und später ausgepreſst. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Flüssigkeit scheidet sich das färbende Princip als weiſser gelatinöser Niederschlag aus, welcher gewaschen und auf einer Gypsplatte getrocknet in warmem Weingeist (ohne zu kochen) gelöst wird, wo das färbende Princip bei dem Erkalten sich in kleinen, weiſsen, sternförmig vereinigten Krystallen absetzt. Diese Substanz nennt Stenhouse *Alpha-Orsellsäure;* sie löst sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, und die alkoholische Lösung röthet deutlich Lackmus. Characteristisch ist für diese Säure, daſs sie mit einer Lösung von Chlorkalk sich sogleich tief roth färbt, welche Farbe in

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 55; im Ausz. J. pharm. [3] XV, 229; Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 127. Eine kurze Aufzählung der Resultate findet sich Phil. Mag. [3] XXXII, 300; J. pr. Chem. XLV, 180; Pharm. Centr. 1848, 316, mit Abweichungen in einzelnen Angaben, welche in dem Folgenden in den Anmerkungen angegeben sind.

Braun und Gelb übergeht und endlich (bei überschüssigem Chlorkalk) gänzlich verschwindet; die Alpha-Orsellsäure wird durch den Chlorkalk schnell oxydirt und in eine dunkelgrüne unkrystallisirbare Materie verwandelt. Die Lösung der Alpha-Orsellsäure in Ammoniak färbt sich an der Luft allmälig prächtig roth. Diese Säure hat (bei 100° getrocknet) die Zusammensetzung HO, $C_{32}H_{15}O_{13}$; sie neutralisirt die Alkalien und alkalischen Erden und bildet mit ihnen lösliche, krystallisirbare Salze. Das Barytsalz wurde durch Lösung der Säure in wenig überschüssigem Barytwasser, Durchleiten von Kohlensäure durch die Lösung, und Ausziehen des orsells. Baryts aus dem Niederschlag mittelst Weingeist in kleinen sternförmigen Krystallen, BaO, $C_{32}H_{15}O_{13}$, erhalten. — Wenn der gelatinöse Niederschlag von unreiner Orsellsäure, welcher aus dem Auszug der Flechte mit Kalk und Wasser durch Salzsäure erhalten wird, mit wenig Wasser gemischt, vorsichtig mit Kalk oder Baryt neutralisirt und bis zu vollständiger Lösung gekocht wird, so entweicht etwas Kohlensäure und eine neue Säure, *Alpha-Orsellinsäure* (*alpha-orsellesic acid*), bildet sich, welche bei länger fortdauerndem Kochen sich wiederum zersetzen würde. Die so erhaltene Flüssigkeit wird filtrirt, nach dem Erkalten mit Salzsäure die Alpha-Orsellinsäure ausgefällt, und diese aus schwachem Weingeist oder Wasser, das man jedoch nicht bis zum Kochen erhitzen darf (wenn nöthig unter Zusatz von Thierkohle) krystallisirt. Die Krystalle schmecken schwach sauer und bitterlich und röthen deutlich Lackmus; die Lösung in Wasser entwickelt bei dem Kochen Kohlensäure und enthält dann Orcin. Alpha-Orsellinsäure giebt mit Chlorkalk eine vorübergehende blauröthliche oder violette Färbung; die Lösung der Säure in kaustischem Ammoniak färbt sich an der Luft roth. Für die bei 100° getrocknete Alpha-Orsellinsäure wurde die Zusammensetzung HO, $C_{16}H_7O_7$ gefunden (1). Das Kalk- und das Barytsalz

Untersuchung von Roccella tinctoria.

(1) In der oben (S. 750) angeführten kürzeren, in Phil. Mag. ver-

Untersuchung von Roccella tinctoria.

dieser Säure sind bedeutend löslicher in Wasser als die entsprechenden orsells. Salze. Das Barytsalz wurde erhalten durch vorsichtiges Zusetzen kleiner Quantitäten trocknen kaustischen Baryts zu einer Lösung der Säure in gelinde erwärmtem Weingeist, Abdampfen (bei Ueberschufs an Basis tritt hier Zersetzung unter Bildung von kohlens. Baryt ein; war die Säure überschüssig, so mufs die Lösung des Rückstands neutralisirt werden) und Krystallisirenlassen; das Salz ist sehr löslich in Wasser und schwachem Weingeist; es zersetzt sich bei 100°; im luftleeren Raum getrocknet hat es die Zusammensetzung BaO, $C_{16}H_7O_7$. Bei mehrstündigem Kochen der Alpha-Orsellsäure mit starkem Alkohol bildet sich eine Aethyloxydverbindung; die im Wasserbad stark concentrirte Flüssigkeit wird wiederholt mit Wasser gekocht und filtrirt, wo diese Verbindung bei dem Erkalten sich in flachen nadelförmigen oder blättrigen Krystallen absetzt, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden; bei der trocknen Destillation derselben entwickeln sich Alkoholdämpfe und im Rückstand bleibt Orcin; diese Verbindung ist nicht alpha-orsells. Aethyloxyd, sondern alpha-orsellins., C_4H_5O, $C_{16}H_7O_7$; die Orsellsäure scheint sich hier ebenso zersetzt zu haben, wie sie es auch bei Kochen mit einer Basis und selbst mit reinem Wasser thut.

Die *Roccella tinctoria* vom Cap der guten Hoffnung giebt durch Ausziehen mit Kalk und Wasser und Fällen dieser Flüssigkeit mit Salzsäure einen gelatinösen Niederschlag, welcher *Beta-Orsellsäure* und *Roccellinin* enthält; beide Substanzen lassen sich dadurch von einander trennen, dafs die Beta-Orsellsäure in heifsem Wasser ziemlich löslich ist, das Roccellinin hingegen nicht. — Die *Beta-Orsellsäure* scheidet sich aus der wässerigen Lösung in kleinen Krystallen ab, welche zur weitern Reinigung von einer harzartigen Materie und einer fetten Säure durch Auflösen in Kalk- oder Baryt-

öffentlichten, Abhandlung wird als die Formel der Alpha-Orsellinsäure HO, $C_{14}H_8O_7$ angegeben.

wasser, Fällen durch Salzsäure u. s. w. gereinigt werden. Diese Säure verhält sich der Alpha-Orsellsäure sehr ähnlich, ist aber (bei 100° getrocknet) HO, $C_{34}H_{16}O_{14}$; das (ganz entsprechend wie das alpha-orsells. Salz dargestellte) Barytsalz derselben ist BaO, $C_{34}H_{16}O_{14}$. — Wird die Beta-Orsellsäure mit Kalk oder Baryt neutralisirt und kurze Zeit gekocht, so geht sie (ganz so wie die Alpha-Orsellsäure, S. 751) in *Beta-Orsellinsäure (Beta-orsellesic acid)* über, welche sich ähnlich wie die Alpha-Orsellinsäure verhält. Wird die Beta-Orsellsäure mit Alkohol gekocht, so entsteht eine Aethylverbindung, welche nicht beta-orsells. Aethyloxyd ist. — Das *Roccellinin* stellt man dar durch langes Kochen des getrockneten oben erwähnten gelatinösen Niederschlags mit starkem Alkohol, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen der aus der Beta-Roccellsäure gebildeten Aethylverbindung durch kochendes Wasser, wo das Roccellinin ungelöst zurückbleibt, welches durch Kochen mit vielem starkem Weingeist gelöst wird und bei dem Erkalten sich in weifsen haarförmigen Krystallen abscheidet. Reines Roccellinin wird durch Chlorkalk gelbgrün gefärbt; es löst sich leicht in fixen Alkalien und in Ammoniak, ohne dafs die Lösung an der Luft roth wird. Bei dem Kochen desselben mit Barytwasser erzeugt sich kein kohlens. Baryt. Seine Zusammensetzung läfst sich ausdrücken durch $C_{38}H_{17}O_{15}$; Versuche, Verbindungen desselben zum Zweck der Atomgewichtsbestimmung hervorzubringen, gelangen nicht. Untersuchung von Roccella tinctoria.

Roccella Montagnei (Angola-Flechte, welche Schunck unter dem Namen *Roccella tinctoria var. fuciformis* untersuchte) wurde gleichfalls von Stenhouse untersucht. Durch Ausziehen mit Kalk und Wasser und Fällen des Auszugs mit Salzsäure erhielt Stenhouse die *Erythrinsäure*, und zwar reichlicher als nach der von Schunck befolgten Methode, die Flechte mit Wasser auszukochen und den sich bei dem Erkalten absetzenden Niederschlag wiederholt aus schwachem Weingeist umzukrystallisiren. Die Erythrinsäure verhält sich gegen Chlorkalk und in der ammoniakalischen Lösung Untersuchung von Roccella Montagnei.

Untersuchung von Roccella Montagnei. wie die Alpha- und die Beta-Orsellsäure; die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Erythrinsäure fand Stenhouse $HO, C_{20}H_{10}O_9$ (Schunck hatte dafür die Formel $C_{34}H_{19}O_{15}$ gegeben); es gelang ihm nicht, Verbindungen von constanter Zusammensetzung mit Baryt oder Bleioxyd hervorzubringen. Erythrins. Aethyloxyd, $C_4H_5O, C_{20}H_{10}O_9$, und die entsprechende Methyloxydverbindung wurden durch Kochen der Säure mit Alkohol oder Holzgeist dargestellt und aus Wasser krystallisirt erhalten; die wässerige Lösung der Aethyloxydverbindung giebt in der Hitze mit basisch-essigs. Bleioxyd einen weifsen voluminösen Niederschlag, in welchem (bei 100° getrocknet) 70,8 bis 71,0 pC. Bleioxyd, 18,6 bis 18,9 Kohlenstoff, 1,7 Wasserstoff und 8,4 bis 8,7 Sauerstoff gefunden wurden. — Wird die Erythrinsäure mit Kalk oder Baryt gesättigt und die neutrale Lösung kurze Zeit gekocht, so entstehen zwei neue Körper, eine der Alpha- und der Beta-Orsellinsäure ähnliche Säure, welche Stenhouse als *Erythrelinsäure (erythrelesic acid)* bezeichnet (sie bildet sich auf diese Art in geringerer Menge als die eben genannten ähnlichen Säuren; sie ist etwas weniger löslich in Wasser und krystallisirt in kleinen glimmerartigen Blättchen; bei dem Kochen derselben mit Wasser entwickelt sich Kohlensäure und bildet sich farbloses Orcin, bei dem Kochen mit überschüssigem Kalk oder Baryt aufserdem ein rother Farbstoff), und ein schon von Schunck als *Pikro-Erythrin* bezeichneter Körper. Letzterer wird erhalten, wenn man die Erythrinsäure mit Kalk oder Baryt neutralisirt, kocht, die mit Salzsäure abgeschiedene Erythrelinsäure abfiltrirt und die Flüssigkeit ziemlich concentrirt während einiger Tage an einem kalten Orte stehen läfst, wo sich das Pikro-Erythrin in gelblichen Krystallen ausscheidet, die durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. Das Pikro-Erythrin krystallisirt in kleinen, farblosen, haufenförmig vereinigten Nadeln, schmeckt bitter, zeigt mit Chlorkalklösung die-

selbe blutrothe Färbung wie Erythrinsäure, und färbt sich in der ammoniakalischen Lösung an der Luft roth; die Zusammensetzung (des bei 100° getrockneten) fand Stenhouse entsprechend der Formel $C_{34}H_{23}O_{20}$ (Schunck hatte dafür $C_{34}H_{24}O_{20}$ gegeben); eine Bleioxydverbindung von constanter Zusammensetzung oder eine Barytverbindung konnte er nicht hervorbringen. Stenhouse theilt nicht Schunck's Ansicht, dafs das Pikro-Erythrin aus Erythrinsäure durch Aufnahme von Wasser entstehe, und überzeugte sich, dafs bei dieser Umwandlung immer eine bedeutende Menge Kohlensäure entwickelt wird. — Schunck hatte angegeben, dafs das Pikro-Erythrin bei dem Kochen mit einem Ueberschufs von Kalk oder Baryt ganz zu Orcin werde; Stenhouse fand, dafs sich hierbei zugleich noch ein anderer Körper von süfsem Geschmack bilde, welchen er *Erythroglucin* nennt (1). Zu der Darstellung des letztern kocht man den mit Kalk und Wasser bereiteten Auszug der *Roccella Montagnei* einige Stunden lang, und verdampft ihn dann bis auf ein Drittheil oder Viertheil; nach dem Erkalten wird der Kalk durch Kohlensäure ausgefällt, und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbad zu Syrupdicke verdampft. Dieser Syrup besteht hauptsächlich aus Orcin und Erythroglucin, gemischt mit einem rothen Farbstoff und einer harzartigen Substanz. Man läfst während einiger Tage Aether oder starken Weingeist auf ihn einwirken, wo sich das Orcin und ein Theil der färbenden Materie auflösen und das Erythroglucin sich in kleinen glänzenden Krystallen ausscheidet, die mit kaltem Alkohol gewaschen und aus kochendem umkrystallisirt werden. Es bildet grofse diamantglänzende Krystalle des quadratischen Systems, nach Miller's Bestimmung $P . \infty P \infty$ mit einer quadratischen Pyramide dritter Ordnung $\frac{3P3}{2}$, welche die Hälfte der Combinationskanten zwischen P und $\infty P \infty$ abstumpft ($P : P$ in den Endkanten $= 141°2'$, in den Seitenkanten $= 123°43'$;

Untersuchung von Roccella Montagnei.

(1) Im Ausz. der Abhandlung, welcher sich im Phil. Mag. am S. 750 angef. Orte findet, wird diese Substanz als *Pseudo-Orcin* bezeichnet.

Untersuchung von Roccella Montagnei. $P : \infty P \infty = 109^\circ 29'$; $3P3 : \infty P \infty = 138^\circ 42'$). Es reagirt neutral, und löst sich in Wasser und in Weingeist; Ammoniak, Chlorkalk, reine und kohlens. Alkalien wirken nicht auf es ein; es ist nicht gährungsfähig; seine Lösung wird durch Blei-, Silber- und Kupferoxydsalze nicht gefällt. Bei dem Trocknen im luftleeren Raum und bei 100° verliert es kein Wasser; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{13}O_{10}$.

Stenhouse bestimmte den Gehalt an Farbstoff in der *Roccella Montagnei* von Angola zu 12, in der *Roccella tinctoria* von Südamerika zu 7, in der vom Cap der guten Hoffnung und in der *Lecanora tartarea* zu $1\frac{1}{2}$ bis 2 pC. etwa vom Gewicht der Flechte. Zur approximativen Bestimmung des Gehalts an Farbstoff empfiehlt er die Ermittlung, wieviel Chlorkalklösung zur Zerstörung des Farbstoffs in einem mit Kalkmilch bereiteten Auszug einer gewissen Quantität Flechte nothwendig ist.

Evernia prunastri. Eine andere Flechte, *Evernia Prunastri*, war durch Rochleder und Heldt (1) untersucht worden, welche darin eine Substanz fanden, die sie als identisch mit Lecanorsäure betrachteten. Stenhouse vermuthet, dafs dieses wahrscheinlich nicht die ächte *Evernia Prunastri* gewesen sei, oder dafs die Bestandtheile der an verschiedenen Orten wachsenden Flechte verschieden seien, sofern er in der in Schottland vorkommenden ganz andere Bestandtheile fand. Der mit Kalk und Wasser bereitete, hellgelbe Auszug gab bei der Neutralisation mit Salzsäure einen reichlichen, flockigen, hellgelben Niederschlag, welcher wiederholt mit sehr schwachem Weingeist erwärmt wurde, bis etwa zwei Drittheile des Niederschlags gelöst waren (der Rückstand enthielt Usninsäure); die Lösungen erstarrten bei dem Erkalten zu einer Masse kleiner gelblicher Krystalle, welche durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren rein erhalten werden. Sie bestehen aus einer neuen Säure, *Evernsäure*.

(1) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 1; Berzelius' Jahresber. XXIV, 382.

Diese ist unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; die Lösungen röthen Lackmuspapier. Bei der trocknen Destillation giebt die Säure etwas empyreumatisches Oel und ein Sublimat von den Eigenschaften des Orcins. In einem Ueberschusse von Ammoniak gelöst nimmt die Säure an der Luft langsam eine dunkelrothe Farbe an; mit Chlorkalklösung färbt sie sich gelblich. Sie verliert bei 100° kein Wasser; ihre Zusammensetzung ist HO, $C_{34}H_{15}O_{13}$. Durch Lösen der Säure in überschüssigem Kali und Einleiten von Kohlensäure erhält man eine Masse kleiner Krystalle von everns. Kali, welche durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol mit Zusatz von Thierkohle gereinigt werden; sie sind dann weifs und seidenglänzend, verlieren bei 100° kein Wasser, und haben die Zusammensetzung KO, $C_{34}H_{15}O_{13}$. Das Barytsalz, in entsprechender Weise dargestellt, ist nur wenig löslich in Wasser, leicht löslich in schwachem Weingeist, und krystallisirt in kleinen prismatischen Krystallen, bei 100° getrocknet BaO, $C_{34}H_{15}O_{13}$. — Wird Evernsäure in einem geringen Ueberschufs von kaustischem Kali gelöst und während einiger Minuten gekocht, sodann in die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit Kohlensäure bis zur Neutralisation eingeleitet, und die Flüssigkeit abgedampft, so setzen sich nach einiger Zeit blätterige Krystalle des Kalisalzes einer neuen Säure, der *Everninsäure*, ab, welche mit kaltem Weingeist gewaschen, in Wasser und heifsem Weingeist gelöst und durch Behandeln mit Thierkohle gereinigt werden können; aus der wässerigen Lösung dieses Salzes fällt Salzsäure die Everninsäure als einen weifsen flockigen Niederschlag, dessen heifse wässerige Lösung bei dem Erkalten lange haarförmige seidenglänzende Krystalle von Everninsäure absetzt. Besser noch bereitet man die Everninsäure so, dafs man Evernsäure kurze Zeit mit einem leichten Ueberschufs von Barytwasser kocht, wobei viel kohlens. Baryt niederfällt, die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure sättigt, und den hierbei

Untersuchung von Evernia Prunastri.

Untersuchung von Evernia Prunastri. entstehenden Niederschlag durch Wiederauflösen und Digeriren mit Kohle reinigt (die Mutterlauge enthält Orcin, welches von der Zersetzung der Evernsäure herrührt; Everninsäure giebt mit Barytwasser oder Kalilauge gekocht kein Orcin). Die Everninsäure ist wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ihre Lösungen röthen Lackmuspapier. Bei dem Erhitzen entwickelt sie einen angenehmen Geruch und giebt einen weifsen krystallinischen Sublimat. Die Everninsäure wird durch Chlorkalklösung nur gelblich gefärbt und ihre ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft nicht roth. Im luftleeren Raum und bei 100° verliert sie kein Wasser; ihre Zusammensetzung ist HO, $C_{18}H_9O_7$. Durch Kochen einer Lösung von Evernsäure in einem leichten Ueberschufs von Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure bis zur Neutralisation, Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit, Reinigen des Niederschlags durch Ausziehen mit Aether oder kaltem Alkohol (welche Orcin und eine färbende Materie aufnehmen) und Umkrystallisiren des Rückstands aus der warmen Lösung in schwachem Weingeist erhält man den evernins. Baryt in langen, harten, fächerförmig gruppirten, vierseitigen Prismen, welche bei 100° getrocknet BaO, $C_{18}H_9O_7$ sind, nur im luftleeren Raum getrocknet hingegen je nach der Dauer des Trocknens 1 bis 2 Aequiv. Wasser enthalten. Das Silbersalz, AgO, $C_{18}H_9O_7$, wird durch Fällen des evernins. Ammoniaks mit salpeters. Silberoxyd als ein weifser Niederschlag erhalten. Wird Evernsäure in starkem Alkohol, welchem einige Stücke kaustischen Kalis zugesetzt sind, bis zu vollständiger Lösung gekocht, in die dunkelbraune Flüssigkeit bis zur Sättigung des Kalis Kohlensäure eingeleitet, und die Flüssigkeit concentrirt, so setzen sich nach einiger Zeit lange, braungefärbte, prismatische Krystalle ab (die Mutterlauge enthält Orcin), welche durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden können; dieselbe Verbindung bildet sich auch durch Kochen von Evernsäure

Untersuchung der Evernia Prunastri.

mit absolutem Alkohol während 8 oder 10 Stunden, und kann nach dem Abdampfen aus dem Rückstand durch Behandlung mit kaltem Wasser (welches Orcin aufnimmt) und öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist (aber schwieriger rein als auf die vorhergehende Weise) erhalten werden; diese Verbindung ist geschmack- und geruchlos, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, bei 56° schmelzend; aus der Lösung in kaustischem Kali scheidet sie sich auf den Zusatz von Salzsäure unverändert ab; ihre Zusammensetzung ist die des evernins. Aethyloxyds, C_4H_5O, $C_{18}H_9O_7$ (es gelang nicht, das evernins. Aethyloxyd durch Kochen der Everninsäure selbst mit Alkohol, welcher mit Salzsäuregas gesättigt worden war, darzustellen).

Für die Usninsäure, welche Knop 1843 entdeckte und mit welcher sich Rochleder und Heldt etwa zu derselben Zeit beschäftigten, hat Stenhouse die Formel $C_{38}H_{17}O_{14}$ (für die bei 100° getrocknete Säure) bestätigt. Für ihre Darstellung giebt er unter den Flechten der *Cladonia rangiferina* und der *Usnea florida* den Vorzug; er empfiehlt die Bereitungsmethode, diese Flechten mit Kalk und Wasser auszuziehen, den Auszug mit Salzsäure zu fällen und den Niederschlag wiederholt aus starkem Alkohol mit Zusatz von Kohle umzukrystallisiren. (Ueber die Zersetzung der Usninsäure bei trockner Destillation vergl. S. 762.)

Orcin.

Stenhouse hat auch das Orcin von neuem untersucht, welches sowohl aus den Farbstoffen der Varietäten von *Roccella tinctoria*, als aus denen von *Lecanora* als aus der durch *Evernia prunastri* gelieferten Substanz bei der trocknen Destillation oder bei dem Kochen mit Alkalien oder auch nur mit Wasser oder Alkohol gebildet wird. Stenhouse theilt nicht die zuerst von Schunck ausgesprochene und auch von Rochleder und Heldt angenommene Ansicht, dafs bei dem Kochen von Lecanorsäure oder Erythrinsäure mit überschüssigem Alkali Orcin und Kohlensäure die einzigen Zersetzungsproducte seien; er hält die Zersetzung für complicirter, sofern sich zuerst intermediäre Säuren

Orcin. bilden, und bei der Zersetzung der Erythrin- und Evernsäure Orçin nicht das einzige Endproduct ist, sondern zugleich Erythroglucin und Everninsäure gebildet werden. Als die vorzüglichste Methode, farbloses Orcin darzustellen, empfiehlt Stenhouse, reine Alpha- oder Beta-Orsellinsäure oder Erythrelinsäure ½ bis 1 Stunde lang mit Wasser zu kochen, und die Flüssigkeit schnell zu verdampfen, wo bei dem Erkalten farblose Krystalle von Orcin anschiefsen. Zur Darstellung gröfserer Mengen von Orcin, wenn dieses nicht ganz farblos zu sein brauche, empfiehlt er, den mit Kalk und Wasser bereiteten Auszug irgend einer der Varietäten von *Roccella tinctoria* oder *Lecanora* einige Stunden in einer offenen Schale zu kochen und bis etwa auf ¼ zu verdampfen, den Kalk durch eingeleitete Kohlensäure auszufällen, das Filtrat zu verdampfen, wo ein dicker Syrup von geschmolzenem Orcin zurückbleibt, diesen mit starkem Weingeist zu kochen, das Filtrat zur Krystallisation zu bringen, und die Krystalle aus wasserfreiem Aether wiederholt umzukrystallisiren. Das Orcin giebt mit Chlorkalklösung dunkelviolettrothe Färbung, welche sich schnell in Braun und Gelb umwandelt; die Reaction ist ganz verschieden von derjenigen, welche die Orsellsäuren, aber wenig verschieden von derjenigen, welche die intermediären Säuren unter denselben Umständen zeigen. — Brom wirkt auf eine wässerige Lösung von Orcin energisch ein und eine rothbraune krystallinische Masse scheidet sich ab. Wird Brom zugesetzt, so lange noch Einwirkung stattfindet, die krystallinische Masse von der Flüssigkeit (welche Bromwasserstoff enthält) getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen, und aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Kohle umkrystallisirt, so erhält man lange, seidenartige, farblose Krystalle einer Verbindung $C_{14}H_5Br_3O_4$ (d. h. Orcin, in welchem 3 H durch 3 Br ersetzt sind, wenn man nämlich für das wasserfreie Orcin die von Gerhardt (1) vorgeschlagene Formel $C_{14}H_8O_4$ annimmt);

(1) Compt. rend. des trav. chim. 1845, 286.

diese Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, in siedendem Wasser schmelzend und bei dem Erkalten wieder krystallisirend (1). Eine ähnliche Verbindung bildet sich bei der Einwirkung des Chlors auf Orcin, welche indefs nicht rein erhalten werden konnte. Orcin.

In einer spätern Abhandlung (2) hat Stenhouse durch neue Analysen die Formeln $C_{14}H_{10}O_6$ für das wasserhaltige und $C_{14}H_8O_4$ für das wasserfreie Orcin bestätigt; unter den verschiedenen Methoden, wie man das Orcin wasserfrei erhalten kann — Destillation, Erhitzen auf 100°, öfteres Umkrystallisiren aus Aether und Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure — giebt er der letzten den Vorzug (wenn gleich sie die zeitraubendste ist), weil das Orcin sich dabei vollkommen farblos erhält. Die von Dumas und Schunck beschriebene Bleioxydverbindung konnte er nicht von constanter Zusammensetzung erhalten. Für das krystallisirte Orcin theilt er eine Bestimmung der Krystallform von Miller mit; hiernach gehört dieselbe in das monoklinometrische System, und die vorkommende Combination ist $\infty P . \infty P \infty . 0 P . - P \infty$; ($\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt $= 102^\circ 24'$, $\infty P \infty : 0 P = 83^\circ 57'$, $\infty P \infty : - P \infty = 136^\circ 16'$; Spaltbarkeit findet statt parallel

(1) Laurent und Gerhardt haben dieselbe Verbindung erhalten und mit denselben Resultaten untersucht; sie geben noch weiter von ihr an, dafs bei Erhitzung derselben Bromwasserstoff entwickelt wird, ein bei dem Erkalten erstarrendes Oel überdestillirt, und viel Kohle im Rückstand bleibt (Ann. ch. phys. [3] XXIV, 315; Compt. rend. XXVII, 164; J. pr. Chem. XLV, 304; Pharm. Centr. 1848, 716). Auf den übrigen Inhalt dieser Abhandlung werden wir in dem Folgenden zurückkommen. — Stenhouse gab früher (in der S. 750 angeführten Abhandlung in dem Phil. Mag.) als Formel der bromhaltigen Verbindung $C_{16}H_{24}BrO_{13}$, und nahm für das wasserhaltige Orcin die Formel $C_{16}H_{11}O_7$ an. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 99; im Ausz. J. pharm. [3] XV, 308; Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 137. In einer grofsentheils mit dieser Abhandlung übereinstimmenden, aber wohl früheren Mittheilung in Phil. Mag. [3] XXXIII, 1; J. pr. Chem. XLV, 185; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 583 nahm Stenhouse als Formel des wasserhaltigen Orcins $C_{21}H_{15}O_9$, des wasserfreien Orcins $C_{21}H_{12}O_6$ an.

Orcin. $\infty P \infty$ (1). — Stenhouse unterscheidet das gewöhnliche Orcin als *Alpha-Orcin* von einem andern Körper, den er *Beta-Orcin* nennt, und welcher durch trockne Destillation der rohen, vorher getrockneten Usninsäure erhalten wird. Als Rückstand bleibt eine grofse Menge poröser Kohle; das Beta-Orcin sublimirt theils zu grofsen gelben Krystallen, theils findet es sich in der überdestillirten braunen harzigen Flüssigkeit. Aus letzterer wird durch wiederholtes Behandeln mit vielem kochendem Wasser das Beta-Orcin ausgezogen; aus den erhaltenen wässerigen bis zu Syrupconsistenz abgedampften Flüssigkeiten setzen sich braun gefärbte Krystalle ab, welche durch Pressen zwischen Fliefspapier, Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle und Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist rein erhalten werden. Beta-Orcin krystallisirt nach Miller's Bestimmung im quadratischen System, in der Combination $\infty P . P . \frac{1}{2} P . 0P . \infty P \infty . P \infty$ ($\frac{1}{2} P : 0P = 130^{\circ}57'$, $P : 0P = 113^{\circ}27'$, $P \infty : 0P = 121^{\circ}31'$, $P : \infty P = 156^{\circ}33'$, $\frac{1}{2} P : \infty P = 139^{\circ}3'$, $P \infty : \infty P \infty = 148^{\circ}29'$); eine Spaltungsrichtung war nicht bemerkbar. Es ist ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether; es schmeckt süfs und reagirt neutral; erhitzt sublimirt es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, unter Ausstofsung stechender Dämpfe; mit Ammoniak, kohlens. oder kaustischem Kali oder Chlorkalklösung färbt es sich schnell roth. Im luftleeren Raum verliert es kein Wasser, die Zusammensetzung des so getrockneten ist ausgedrückt durch $C_{38} H_{24} O_{10}$, welche Formel indefs durch keine Atomgewichtsbestimmung unterstützt ist; bei 100° verliert es viel Wasser, wird aber dabei auch selbst zum Theil verflüchtigt.

(1) Laurent und Gerhardt beschreiben in ihrer S. 761 citirten Abhandlung gleichfalls die Krystallform des Orcins, welches sie in der Combination $\infty P . \infty P \infty . -P \infty$ beobachteten; sie fanden $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt $= 101^{\circ}30'$, $- P \infty : \infty P \infty = 136^{\circ}30'$.

Stenhouse's Angaben sind von Strecker und von Schunck einer Betrachtung unterworfen worden, welche beide zu verschiedenen Ansichten führte, was die Constitution mehrerer in dem Vorhergehenden erwähnter Substanzen betrifft. Betrachtungen über die färbenden Principien der Flechten überhaupt.

Strecker (1) nimmt als Formel der Alpha-Orsellsäure $C_{32}H_{14}O_{14}$, für die Alpha-Orsellinsäure behält er Stenhouse's Formel $C_{16}H_8O_8$ bei, und nach ihm geht die erstere durch Wasseraufnahme in die zweite über ($C_{32}H_{14}O_{14} + 2\,HO = 2\,C_{16}H_8O_8$). Nach Strecker's Formel der Alpha-Orsellsäure kann diese auch unter Entwickelung von Kohlensäure und Aufnahme von Wasser in Orcin übergehen ($C_{32}H_{14}O_{14} + 2\,HO = 2\,C_{14}H_8O_4 + 4\,CO_2$). Die Umwandlung von Alpha-Orsellinsäure in Orcin erfolgt durch bloſse Abscheidung von Kohlensäure ($C_{16}H_8O_8 = C_{14}H_8O_4 + 2\,CO_2$). — Der Beta-Orsellsäure giebt er die Formel $C_{34}H_{16}O_{15}$, und nimmt an, bei dem Kochen mit Alkohol bilde sie alpha-orsellins. Aethyloxyd und Roccellinin, welchem letzteren er die Formel $C_{18}H_8O_7$ giebt ($C_{34}H_{16}O_{15} = C_{16}H_8O_8 + C_{18}H_8O_7$). — Die Formel der Erythrinsäure hält er für noch nicht festgestellt; sie könne $C_{20}H_{11}O_{10}$ (wie sie Stenhouse annahm) oder $C_{28}H_{15}O_{14}$ sein. Im ersteren Fall finde für die Zersetzungsproducte (für Erythroglucin nimmt er an $C_8H_{10}O_8$, für Pikro-Erythrin $C_{24}H_{16}O_{14}$; er glaubt auſserdem, Stenhouse's Erythrelinsäure sei mit der Alpha-Orsellinsäure identisch, und die von diesem als erythrins. Aetherarten betrachteten Körper seien alpha-orsellinsaure) folgender Zusammenhang statt :

$$\underset{\text{Erythrinsäure}}{2\,C_{20}H_{11}O_{10}} + 2\,HO = \underset{\text{Orcin}}{C_{14}H_8O_4} + \underset{\text{Pikro-Erythrin}}{C_{24}H_{16}O_{14}} + 2\,CO_2$$

$$\underset{\text{Erythrinsäure}}{2\,C_{20}H_{11}O_{10}} + 2\,HO = \underset{\text{Alpha-Orsellinsäure}}{C_{16}H_8O_8} + \underset{\text{Pikro-Erythrin}}{C_{24}H_{16}O_{14}}$$

$$\underset{\text{Pikro-Erythrin}}{C_{24}H_{16}O_{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Orcin}}{C_{14}H_8O_4} + \underset{\text{Erythroglucin}}{C_8H_{10}O_8} + 2\,CO_2$$

Im zweiten Falle wäre :

$$\underset{\text{Erythrinsäure}}{2\,(C_{28}H_{15}O_{14})} + 2\,HO = \underset{\text{Alpha-Orsellinsäure}}{2\,(C_{16}H_8O_8)} + \underset{\text{Pikro-Erythrin}}{C_{24}H_{16}O_{14}}$$

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 108.

Betrachtungen über die färbenden Principien der Flechten überhaupt.

Für die Evernsäure und die Everninsäure behält Strecker die Formeln $C_{34}H_{16}O_{14}$ und $C_{18}H_{10}O_8$ bei, wonach die Zersetzung der ersteren bei dem Kochen mit Barytwasser ausgedrückt ist durch :

$$\underset{\text{Evernsäure}}{C_{34}H_{16}O_{14}} + 2HO = \underset{\text{Orcin}}{C_{14}H_8O_4} + \underset{\text{Everninsäure}}{C_{18}H_{10}O_8} + 2CO_2.$$

Strecker bespricht noch das Gemeinsame der Alpha-Orsellsäure, Beta-Orsellsäure, Erythrinsäure und Evernsäure, bei dem Kochen mit Wasser, Barytwasser oder Alkohol eine Säure ($C_{16}H_8O_8$ oder die davon um C_2H_2 differirende $C_{18}H_{10}O_8$) und einen zweiten Körper zu geben, welcher entweder selbst eine Säure oder indifferent ist. In Beziehung auf die aus der *Lecanora Parella* erhaltene Säure glaubt er, dafs sie aus einer ähnlichen Säure entstehe, welche bei dem Kochen mit Baryt oder Alkohol sich zu Lecanorsäure ($C_{16}H_8O_8$) und Parellsäure zersetze, welcher letzteren wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_6O_8$ zukomme. — Was die Beziehung des Beta-Orcins zur Usninsäure angeht, so glaubt Strecker, dafs man die Formel der Usninsäure $= C_{38}H_{18}O_{14}$, die des krystallisirten Beta-Orcins $= C_{34}H_{18}O_6 + 3HO$ annehmen könne, wonach sich die Entstehung des letzteren durch $C_{38}H_{18}O_{14} = C_{34}H_{18}O_6 + 4CO_2$ ausdrücken liefse.

Auch Schunck (1) ist der Ansicht, bei dem Kochen der als Erythrin, Erythrilin, Erythrinsäure, Alpha-Orsellsäure und Beta-Orsellsäure bezeichneten Körper mit Alkohol entstehe immer ein und dasselbe Product, das nämliche, welches auch aus der Lecanorsäure bei Kochen mit Alkohol sich bilde, und welches er als Lecanorsäureäther bezeichnet und als nach der Formel $C_4H_5O, C_{18}H_8O_8$ zusammengesetzt betrachtet; auch der als Pseuderythrin bezeichnete Körper sei damit identisch. Er ist der Ansicht, in den verschiedenen hier zur Sprache kommenden Flechten seien zwar verschiedene Säuren enthalten, aber diese seien unter sich verwandt dadurch, dafs sie alle gepaarte Säuren, bestehend

(1) Phil. Mag. [3] XXXIII, 249; J. pr. Chem. XLVI, 18.

aus Lecanorsäure und verschiedenen Paarlingen, seien. — Erythrinsäure, für welche Schunck die Formel $C_{42}H_{23}O_{21}$ annimmt, sei Lecanorsäure ($C_{18}H_8O_8$) + Pikro-Erythrin (welchem Schunck jetzt wie Strecker die Formel $C_{24}H_{16}O_{14}$ beilegt, und für welches er jetzt die Bezeichnung *Erypikrin* vorschlägt) — HO; aus dem Pikro-Erythrin entstehe durch Austreten von 2 CO_2 und Eintreten von 12 HO Erythroglucin (welches von Stenhouse auch Pseudo-Orcin genannt wurde, und für welches Schunck die Bezeichnung Eryglucin und die Formel $C_{22}H_{28}O_{22}$ vorschlägt); vermittelst dieser Annahmen sucht er die Zersetzungen, welche die Erythrinsäure unter verschiedenen Umständen erleidet, zu erklären. — Die Alpha-Orsellsäure und die Beta-Orsellsäure hält er für gleich zusammengesetzt, und giebt beiden die Formel $C_{34}H_{18}O_{14}$ = $C_{18}H_8O_8$ (Lecanorsäure) + $C_{16}H_{11}O_7$ (welche Formel Schunck für das krystallisirte Orcin annimmt) — HO. — Alpha- und Beta-Orsellinsäure wie auch Erythrelinsäure seien identisch, und ihre Zusammensetzung ausgedrückt durch $C_{18}H_9O_9$ (Lecanorsäure + HO). Schunck giebt hierbei noch an, dafs in Aetzbaryt aufgelöste und wieder gefällte Lecanorsäure Ein Aeq. Wasser mehr enthalte als vorher, und zu $C_{18}H_9O_9$ geworden sei. — Der Evernsäure giebt Schunck die Formel $C_{36}H_{17}O_{15} = C_{18}H_8O_8$ (Lecanorsäure) + $C_{18}H_{10}O_8$ (Everninsäure) — HO. Betrachtungen über die färbenden Principien der Flechten überhaupt.

Laurent und Gerhardt (1) geben dem wasserfreien Leçanorin (Heldt u. Rochleder und Schunck hatten diesen Namen gegen die Bezeichnung Lecanorsäure vertauscht) die Formel $C_{32}H_{14}O_{14}$, dem krystallisirten Lecanorin $C_{32}H_{16}O_{16}$, dem Pseuderythrin $C_{20}H_{12}O_8$, dem Orceïn $C_{14}H_7NO_6$. Die Zersetzung des Lecanorins bei dem Kochen mit Barytwasser sei ausgedrückt durch :

$$\overset{\text{Lecanorin}}{C_{32}H_{14}O_{14}} + 2\,HO = 2\,(\overset{\text{Orcin}}{C_{14}H_8O_4} + 2\,CO_2)$$

(1) In der S. 761 angeführten Abhandlung.

Betrachtungen über die färbenden Principien der Flechten überhaupt.

Die Zersetzung bei dem Kochen mit Alkohol und einem Alkali durch :

$$\overset{\text{Lecanorin}}{C_{32}H_{14}O_{14}} + \overset{\text{Alkohol}}{C_4H_6O_2} = 2\,CO_2 + \overset{\text{Orcin}}{C_{14}H_8O_4} + \overset{\text{Pseuderythrin}}{C_{20}H_{12}O_8}.$$

Die Zersetzung des Pseuderythrins durch Kochen mit Alkalien durch :

$$\overset{\text{Pseuderythrin}}{C_{20}H_{12}O_8} + 2\,HO = 2\,CO_2 + \overset{\text{Alkohol}}{C_4H_6O_2} + \overset{\text{Orcin}}{C_{14}H_8O_4}.$$

Die Entstehung des Orceïns aus dem Orcin unter dem Einflufs von Luft und Ammoniak durch :

$$\overset{\text{Orcin}}{C_{14}H_8O_4} + 6\,O + NH_3 = \overset{\text{Orceïn}}{C_{14}H_7NO_8} + 4\,HO.$$

Für das Beta-Orcin schlägt Gerhardt (1) die Formel $C_{16}H_{10}O_4$ vor, wonach es von dem Orcin um C_2H_2 verschieden wäre.

Farbstoffe der Krappwurzel.

Die Untersuchung der Wurzel der Krapppflanze *(Rubia tinctoria)* hat seit längerer Zeit viele Chemiker beschäftigt. Kuhlmann (2) gab 1823 an, in dem Krapp sei ein krystallisirbarer Farbstoff enthalten; Robiquet und Colin (3) entdeckten 1826 darin einen sublimirbaren Körper, das *Alizarin;* Kuhlmann (4) machte 1827 die Entdeckung eines eigenthümlichen gelben Farbstoffs, des *Xanthins,* bekannt; Runge (5) beschrieb 1835 genauer fünf von ihm aus dem Krapp dargestellte Substanzen, *Krapppurpur, Krapproth, Krapporange, Krappgelb* und *Krappbraun,* aufser welchen noch zwei andere Substanzen, *Krappsäure* und *Rubiaceensäure,* darin enthalten seien; Schiel (6) stellte 1846 für den Krapppurpur die Formel $C_{28}H_{10}O_{15}$, für das Krapproth die Formel $C_{28}H_9O_9$ auf. In den Jahren 1847 und 1848 sind über diesen Gegenstand neue, und unter sich auch wieder nicht übereinstimmende, Angaben von Schunck,

(1) Laurent u. Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 138. — (2) Ann. ch. phys. [2] XXIV, 225; Berzelius' Jahresber. IV, 207. — (3) J. pharm. XII, 407; XIII, 447; Berzelius' Jahresber. VII, 265; VIII, 273. — (4) J. pharm. XIV, 354; Berzelius' Jahresber. VIII, 275. — (5) Verh. Gew. Bef. Pr. 1835, Hft. 2; Berzelius' Jahresber. XVI, 262. — (6) Ann. Ch. Pharm. LX, 74; Berzelius' Jahresber. XXVII, 472.

Higgin und Debus veröffentlicht worden. Wir geben hier zunächst das in chemischer Beziehung Wichtige derselben; über die Bedeutung derselben für technische Zwecke vergl. den Bericht über technische Chemie.

Farbstoffe der Krappwurzel.

Schunck (1) stellte seine Versuche mit Krappwurzeln an, welche wenige Wochen zuvor geerntet worden waren. Die grob zerriebenen Wurzeln wurden mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht, und die Flüssigkeit noch kochend durchgeseiht; sie war dunkelbraun, und färbte sich auf Zusatz einer Säure hellgelb unter Absatz eines dunkelbraunen Niederschlags. Der, verhältnifsmäfsig geringe, Niederschlag enthält allen in der Flüssigkeit enthalten gewesenen Farbstoff; er besteht aus sieben verschiedenen Substanzen: zwei Farbstoffen (*Alizarin* und einem neuen Farbstoff *Rubiacin*), zwei Harzen, einem Bitterstoff (*Rubian*), Pektinsäure und einer dunkelbraunen Substanz (wahrscheinlich oxydirtem Extractivstoff). — Wird dieser Niederschlag mit kochendem Wasser erschöpft, so lösen sich Alizarin, Rubian, Pektinsäure und wenig Harz, während Rubiacin, das meiste Harz und die dunkelbraune Substanz zurückbleiben (aus der kochend durchgeseihten Flüssigkeit scheidet sich bei dem Erkalten das Alizarin mit etwas Harz in schmutzigrothen Flocken aus); der ungelöste Rückstand ist heller, und es sind in ihm krystallinische Theilchen (Rubiacin) wahrnehmbar. — Bei Behandlung des dunkelbraunen Niederschlags mit kochendem Alkohol lösen sich Alizarin, Rubian und die beiden Harze auf, während Pektinsäure und die dunkelbraune Substanz zurückbleiben. — Der dunkelbraune

(1) Am vollständigsten Ann. Ch. Pharm. LXVI, 174 (im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 609. 625; Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 215), welcher Abhandlung wir hier im Allgemeinen folgen; in einer nahezu gleichzeitig bekannt gewordenen kürzeren Abhandlung (Phil. Mag. [3] XXXIII, 133; J. pr. Chem. XLV, 286) finden sich einige abweichende Angaben. Frühere Angaben Schunck's, welche gleichfalls Abweichungen von den späteren zeigen, finden sich Phil. Mag. [3] XXXI, 46; J. pr. Chem. XLII, 18; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 702.

Farbstoffe der Krappwurzel. Niederschlag wird durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (unter Entwickelung salpetriger Säure) hell- oder orangegelb, wobei Alizarin, Rubian und die dunkelbraune Substanz zerstört werden, und Rubiacin, die zwei Harze und Pektinsäure unverändert bleiben; der so behandelte Niederschlag zeigt keine färbende Kraft mehr, während diese dem ursprünglichen (dunkelbraunen) in hohem Grade zukommt.

Zur Trennung der in dem dunkelbraunen Niederschlag enthaltenen Substanzen erkannte Schunck folgende Methode als die beste. Der Niederschlag wird gerade so lang mit kaltem Wasser gewaschen, bis die zu seiner Darstellung angewandte Säure ausgewaschen ist, dann noch feucht mit siedendem Alkohol behandelt und die (dunkelgelbbraune) Flüssigkeit siedend abfiltrirt; der (bräunlich-purpurne, flockige) Rückstand wird wiederholt ebenso behandelt, bis die abfliefsende Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist.

Aus der heifsen alkoholischen Lösung scheidet sich bei dem Erkalten häufig ein dunkelbraunes Harz in Pulverform ab. Die Flüssigkeit wird wieder zum Sieden erhitzt und mit frisch gefälltem Thonerdehydrat versetzt, wobei sie selbst fast vollständig entfärbt wird, und die Thonerde sich roth färbt, indem Alizarin, Rubian, Rubiacin und ein Theil der Harze durch sie gebunden werden. Die gefärbte Thonerde wird mit Alkohol ausgewaschen und in eine kochende concentrirte Lösung von kohlens. Kali eingetragen, wobei alle mit ihr verbundenen Substanzen mit Ausnahme des Alizarins gelöst werden; die Flüssigkeit färbt sich tief roth, und es bleibt die Alizarinverbindung der Thonerde und ein Ueberschufs der letztern zurück, welche beide mit kohlens. Kali ausgekocht werden bis die Flüssigkeit dabei nur noch schwach purpurfarbig wird. Die zurückbleibende (tief braunrothe) Alizarin-Thonerde wird durch kochende Salzsäure zersetzt, wobei *Alizarin* als hellrothes, etwas krystallinisches Pulver zurückbleibt. Dieses wird ausgewaschen, aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, und

von einem etwa sich zugleich mit absetzenden (braunen und pulverförmigen) Harz durch Schütteln mit Alkohol gereinigt, da letzteres hierbei länger suspendirt bleibt. — Aus der (tief-rothen) Lösung von kohlens. Kali, welche mit dem Thonerdeniederschlag gekocht war, fällt Salzsäure Rubiacin, Rubian und die zwei Harze in braunen Flocken. Dieser Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, wobei, sobald die Salzsäure ausgewaschen ist, das Rubian sich zu lösen beginnt; die dann ablaufende gelbe Flüssigkeit wird aufgesammelt, so lange sie noch gefärbt und bitterschmeckend ist, und giebt bei dem Abdampfen *Rubian* als einen durchsichtigen, gelben oder rothbraunen Extract. Was das Wasser nicht löste, besteht aus Rubiacin und den beiden Harzen; es wird, zusammen mit dem (gleichfalls Harz enthaltenden) Rückstand der alkoholischen Lösung, welche mit Thonerdehydrat behandelt worden war, mit einer Lösung von Eisenchlorid oder salpeters. Eisenoxyd gekocht, wo sich Rubiacin auflöst, aber zum grofsen Theil zu *Rubiacinsäure* umgeändert wird, welche mit Eisenoxyd verbunden gleichfalls in die Lösung übergeht; aufserdem löst sich das Alphaharz, während das Betaharz in Verbindung mit Eisenoxyd als schwarzbraune, flockige Substanz ungelöst bleibt, welche letztere von der Flüssigkeit getrennt und mit Salzsäure zerlegt wird, wo sich das *Betaharz* ausscheidet und nach dem Auflösen in kochendem Alkohol bei dem Erkalten als braunes Pulver absetzt. Die von der Verbindung des Betaharzes mit Eisenoxyd abfiltrirte (tief-rothbraune) Flüssigkeit giebt mit Salzsäure einen hellgelben Niederschlag von Rubiacin, Rubiacinsäure und Alphaharz, welcher während des Auswaschens mit Wasser braun wird; dieser wird dann, noch feucht, mit kochendem Alkohol behandelt. Es bleibt hierbei *Rubiacinsäure* ungelöst zurück, welche mit kochendem Alkohol ausgewaschen, und dann mit kohlens. Kali gekocht wird, wo sie eine blutrothe Lösung bildet, die (von etwa zurückgebliebenem Eisenoxyd abfiltrirt) bei dem Erkalten hellrothe, durch Umkrystallisiren

Farbstoffe der Krappwurzel.

Farbstoffe der Krappwurzel.

zu reinigende, Krystalle von rubiacins. Kali absetzt. In tief-braungelbe alkoholische Lösung gehen hingegen über Rubiacin und Alphaharz, und aus dieser (heifs filtrirten) Lösung scheidet sich bei dem Erkalten *Rubiacin* pulverförmig in kleinen citrongelben Krystallen ab (das Rubiacin läfst sich kaum durch Umkrystallisiren reinigen; besser behandelt man es wiederholt mit Eisenchlorid u. s. w. wie eben angegeben; ganz rein erhält man es nur durch die unten anzugebende Darstellung aus rubiacins. Kali); es bleiben gelöst Rubiacin und *Alphaharz*, welches letztere rein (als dunkel-rothbraune Masse) erhalten wird, wenn man diese Lösung abdampft, den Rückstand in kochendes Wasser bringt, wo das Alphaharz geschmolzen in dunkelbraunen Tropfen niedersinkt, während das Rubiacin pulverförmig suspendirt bleibt und abgegossen werden kann, und dieses Verfahren wiederholt.

Der Rückstand, welcher bei der Behandlung des dunkelbraunen Niederschlags (S. 768) mit kochendem Alkohol zurückbleibt, ist dunkelpurpurbraun. Kochendes Wasser entzieht ihm (braungefärbte) *Pektinsäure;* es läfst einen dunkelbraunen Rückstand, welcher sich nur in Alkalien (mit dunkelbrauner Farbe) löst, und aus dieser Lösung durch Säuren in dunkelbraunen, bei dem Verbrennen viele Asche zurücklassenden Flocken gefällt wird. Letztere Substanz betrachtet Schunck als die Ursache der braunen Farbe des durch Säuren in dem Krappdecoct entstehenden Niederschlags, als hervorgebracht durch Einwirkung der Luft auf irgend einen in diesem Decoct enthaltenen Bestandtheil, und als identisch mit einem, später zu beschreibenden, durch Einwirkung der Luft auf den Extractivstoff des Krapps entstehenden Körper.

Die Flüssigkeit, von welcher der durch Säure (Oxalsäure) hervorgebrachte dunkelbraune Niederschlag (S. 767) getrennt ist, zeigt (nachdem die Oxalsäure mit Kalk weggenommen ist) eine hellgelbe Farbe; bei dem Abdampfen auf dem Sandbade bräunt sie sich und giebt einen dicken,

Farbstoffe der Krappwurzel.

nicht trocknenden, dunkelbraunen Syrup, welchen Wasser theilweise mit Hinterlassung eines dunkelbraunen Pulvers löst (die wässerige Lösung verhält sich bei wiederholtem Abdampfen immer gerade so, so dafs Schunck die Bildung dieses Pulvers der Einwirkung der Luft auf irgend einen gelösten Stoff zuschreibt). Der Syrup giebt verbrannt eine Asche, deren löslicher Theil neben Spuren von Kalk und Magnesia hauptsächlich Kali mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Salzsäure, der unlösliche kohlens. Kalk, Magnesia, etwas Thonerde, phosphors. Kalk und phosphors. Magnesia enthält. Die wässerige Lösung des braunen Syrups enthält weder Gerbstoff noch Gummi; sie reagirt sauer (wahrscheinlich durch Phosphorsäure). Mit essigs. Bleioxyd giebt sie einen schmutzigen, flockigen Niederschlag; der Niederschlag giebt nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen einen sauren dunkelbraunen Syrup unter Bildung von braunem Pulver; die überstehende Flüssigkeit giebt, mit Schwefelwasserstoff von Bleioxyd befreit und über Schwefelsäure abgedunstet, einen nicht trocknenden, gelben, honigartigen Rückstand, wahrscheinlich Kuhlmann's Xanthin oder Runge's Krappgelb (Zucker konnte aus dieser Flüssigkeit nicht dargestellt werden, aber das Decoct von einer gröfseren Menge Krapp bildete concentrirt und mit Hefe versetzt doch Alkohol).

Den mit siedendem Wasser vollständig erschöpften Krappwurzeln entzieht siedende Kalilauge braungefärbte Pektinsäure, siedende Salzsäure oxals. Kalk. Bei Behandlung der mit Salzsäure ausgezogenen und mit Wasser ausgewaschenen Krappwurzeln mit Kalilösung erhält man eine dunkelrothe Lösung, welche Alizarin, Pektinsäure, Betaharz und wahrscheinlich auch Rubiacinsäure enthält; Schunck glaubt, dafs diese erst durch Behandeln der Wurzel mit Salzsäure und dann mit Kalilauge auszuziehenden Substanzen darin ursprünglich an Kalk und Magnesia gebunden seien. — Was nach der Behandlung der Wurzel mit Wasser,

Farbstoffe der Krappwurzel.

Salzsäure und Kali zurückbleibt, ist nach Schunck nur noch Holzfaser.

Schunck hat weiter einzelne von ihm in der Krappwurzel gefundene Bestandtheile genauer untersucht.

Alizarin krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in langen, durchsichtigen, glänzenden, bräunlichgelben Prismen, $C_{14}H_5O_4 + 3HO$ (vergl. S. 782 bei Lizarinsäure); auf Platinblech erhitzt schmilzt es und brennt dann mit heller Flamme. Schon unter 100° verlieren die Krystalle Wasser (bei 100° 3HO), und werden undurchsichtig und dunkler roth. Bei 215° beginnt das Alizarin zu sublimiren, aber so vorsichtig man auch die Sublimation leiten mag, bleibt doch immer ein beträchtlicher kohliger Rückstand; das sublimirte Alizarin, $C_{14}H_5O_4$, ist hell orangegelb, durchsichtig und glänzend. Alizarin ist wenig löslich in Wasser (die Lösung in reinem Wasser ist gelb, in Wasser, welches geringe Menge von Alkalien oder Erden enthält, röthlich), löslicher in Alkohol (zu gelber Lösung, aus welcher Wasser kleine Krystalle, Säuren gelbe Flocken fällen), und auch in Aether (mit gelber Farbe). Es löst sich in kaustischen und kohlens. Alkalien mit prächtiger Purpurfarbe, und wird aus diesen Lösungen durch Säuren in tief-orangefarbenen Flocken gefällt. Aus der Lösung des Alizarins in Ammoniak entweicht bei dem Verdunsten alles Ammoniak; diese Lösung giebt mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium purpurfarbige, nach dem Trocknen fast schwarze Niederschläge BaO, HO, $C_{14}H_4O_3$ oder CaO, HO, $C_{14}H_4O_3$, welche noch bei 100° das nach diesen Formeln darin enthaltene Wasser nicht verlieren. Thonerde entfärbt die Lösung des Alizarins in Kali unter Bildung einer röthlich-purpurfarbigen, Eisenoxyd unter Bildung einer dunkel-purpurfarbigen Verbindung. Eine alkoholische Lösung von Alizarin giebt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung einen purpurfarbigen, später tiefrothen Niederschlag PbO, $C_{14}H_4O_3$. Schunck ist der Ansicht, nur das Alizarin bewirke bei dem Krappfärben die Färbung (vergl. die Anmerkung S. 777), und Runge's

Krapppurpur und Krapproth seien Gemenge von Alizarin mit wechselnden Mengen der beiden Harze. — Alizarin in Wasser suspendirt wird durch Chlorkalk gelb gefärbt, und giebt dann bei dem Erhitzen ein farbloses Sublimat. Salzsäure verändert es nicht; Schwefelsäure löst es mit dunkelgelbbrauner Farbe und verändert es selbst bei dem Erhitzen nicht (Zusatz von Wasser fällt es aus dieser Lösung in tief-orangefarbenen Flocken). Verdünnte Salpetersäure, salpeters. Eisenoxyd oder Eisenchlorid verwandelt das Alizarin in *Alizarinsäure* (1). Zu ihrer Darstellung erwärmt man Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. mit Alizarin oder Garancin (mit heifser Schwefelsäure behandelter und wieder ausgewaschener Krappwurzel) so lange sich rothe Dämpfe entwickeln, und bringt die rothgelbe Flüssigkeit zur Krystallisation, wo Oxalsäure und Alizarinsäure krystallisiren, welche man auswascht, in kochendem Wasser löst, mit Kalk neutralisirt, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und zur Krystallisation bringt, aus der entstehenden gelben Masse das Chlorcalcium auswascht, wieder in heifsem Wasser löst, die gelbe Lösung mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation bringt. So erhält man die Alizarinsäure, $C_{14}H_5O_7$, in durchsichtigen, farblosen (sollten sie nicht ganz farblos sein, so kann man sie auch durch Auflösen in siedendem Wasser und Einleiten von Chlorgas reinigen), platten rhombischen Tafeln, deren Lösung sauer reagirt. Die Alizarinsäure löst sich leicht in Alkohol; sie wird durch Chlor nicht zersetzt. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen gelblichen Niederschlag; mit essigs. Bleioxyd einen weifsen in Essigsäure nicht löslichen; mit

Farbstoffe der Krappwurzel.

(1) Wir geben oben Schunck's Angaben über die Alizarinsäure. Inzwischen hat Gerhardt (in seinen und Laurent's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 220. 222) die Vermuthung ausgesprochen, die Alizarinsäure möge mit Laurent's Phtalsäure ($C_{16}H_6O_8$) identisch sein, und diese Vermuthung durch qualitative Versuche unterstützt. In dem Laboratorium zu Giefsen von Strecker ausgeführte Analysen haben gleichfalls die Identität der Alizarinsäure mit der Phtalsäure bewiesen.

Farbstoffe der Krappwurzel.

Salzsäure und Kali zurückbleibt, ist nach Schunck nur noch Holzfaser.

Schunck hat weiter einzelne von ihm in der Krappwurzel gefundene Bestandtheile genauer untersucht.

Alizarin krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in langen, durchsichtigen, glänzenden, bräunlichgelben Prismen, $C_{14}H_5O_4 + 3HO$ (vergl. S. 782 bei Lizarinsäure); auf Platinblech erhitzt schmilzt es und brennt dann mit heller Flamme. Schon unter 100° verlieren die Krystalle Wasser (bei 100° 3HO), und werden undurchsichtig und dunkler roth. Bei 215° beginnt das Alizarin zu sublimiren, aber so vorsichtig man auch die Sublimation leiten mag, bleibt doch immer ein beträchtlicher kohliger Rückstand; das sublimirte Alizarin, $C_{14}H_5O_4$, ist hell orangegelb, durchsichtig und glänzend. Alizarin ist wenig löslich in Wasser (die Lösung in reinem Wasser ist gelb, in Wasser, welches geringe Menge von Alkalien oder Erden enthält, röthlich), löslicher in Alkohol (zu gelber Lösung, aus welcher Wasser kleine Krystalle, Säuren gelbe Flocken fällen), und auch in Aether (mit gelber Farbe). Es löst sich in kaustischen und kohlens. Alkalien mit prächtiger Purpurfarbe, und wird aus diesen Lösungen durch Säuren in tief-orangefarbenen Flocken gefällt. Aus der Lösung des Alizarins in Ammoniak entweicht bei dem Verdunsten alles Ammoniak; diese Lösung giebt mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium purpurfarbige, nach dem Trocknen fast schwarze Niederschläge BaO, HO, $C_{14}H_4O_3$ oder CaO, HO, $C_{14}H_4O_3$, welche noch bei 100° das nach diesen Formeln darin enthaltene Wasser nicht verlieren. Thonerde entfärbt die Lösung des Alizarins in Kali unter Bildung einer röthlich-purpurfarbigen, Eisenoxyd unter Bildung einer dunkel-purpurfarbigen Verbindung. Eine alkoholische Lösung von Alizarin giebt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung einen purpurfarbigen, später tiefrothen Niederschlag PbO, $C_{14}H_4O_3$. Schunck ist der Ansicht, nur das Alizarin bewirke bei dem Krappfärben die Färbung (vergl. die Anmerkung S. 777), und Runge's

Farbstoffe der Krappwurzel.

Krapppurpur und Krapproth seien Gemenge von Alizarin mit wechselnden Mengen der beiden Harze. — Alizarin in Wasser suspendirt wird durch Chlorkalk gelb gefärbt, und giebt dann bei dem Erhitzen ein farbloses Sublimat. Salzsäure verändert es nicht; Schwefelsäure löst es mit dunkelgelbbrauner Farbe und verändert es selbst bei dem Erhitzen nicht (Zusatz von Wasser fällt es aus dieser Lösung in tief-orangefarbenen Flocken). Verdünnte Salpetersäure, salpeters. Eisenoxyd oder Eisenchlorid verwandelt das Alizarin in *Alizarinsäure* (1). Zu ihrer Darstellung erwärmt man Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. mit Alizarin oder Garancin (mit heifser Schwefelsäure behandelter und wieder ausgewaschener Krappwurzel) so lange sich rothe Dämpfe entwickeln, und bringt die rothgelbe Flüssigkeit zur Krystallisation, wo Oxalsäure und Alizarinsäure krystallisiren, welche man auswascht, in kochendem Wasser löst, mit Kalk neutralisirt, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und zur Krystallisation bringt, aus der entstehenden gelben Masse das Chlorcalcium auswascht, wieder in heifsem Wasser löst, die gelbe Lösung mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation bringt. So erhält man die Alizarinsäure, $C_{14}H_5O_7$, in durchsichtigen, farblosen (sollten sie nicht ganz farblos sein, so kann man sie auch durch Auflösen in siedendem Wasser und Einleiten von Chlorgas reinigen), platten rhombischen Tafeln, deren Lösung sauer reagirt. Die Alizarinsäure löst sich leicht in Alkohol; sie wird durch Chlor nicht zersetzt. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen gelblichen Niederschlag; mit essigs. Bleioxyd einen weifsen in Essigsäure nicht löslichen; mit

(1) Wir geben oben Schunck's Angaben über die Alizarinsäure. Inzwischen hat Gerhardt (in seinen und Laurent's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 220. 222) die Vermuthung ausgesprochen, die Alizarinsäure möge mit Laurent's Phtalsäure ($C_{16}H_6O_8$) identisch sein, und diese Vermuthung durch qualitative Versuche unterstützt. In dem Laboratorium zu Giefsen von Strecker ausgeführte Analysen haben gleichfalls die Identität der Alizarinsäure mit der Phtalsäure bewiesen.

Farbstoffe der Krappwurzel. salpeters. Silberoxyd keinen Niederschlag, wohl aber auf Zusatz von wenig Ammoniak einen weifsen, flockigen, nach einiger Zeit krystallinisch werdenden. Die alizarins. Salze sind meist löslich; das Kalisalz giebt bei dem Abdampfen eine krystallinische Masse; das Kalksalz giebt bei dem Abdampfen glänzende Prismen; das Barytsalz (bei 100° getrocknet wahrscheinlich 2 BaO, HO, $C_{14}H_4O_6$) krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln; das Silberoxydsalz (enthält wahrscheinlich 2 AgO auf 1 Aeq. Säure) krystallisirt bei dem Erkalten der heifs gesättigten wässerigen Lösung; das Bleioxydsalz (2 PbO, $C_{14}H_4O_6$) ist ein weifses unlösliches Pulver. — Bei dem Erhitzen von Alizarinsäure mit Aetzkalk entweicht ein gelbes, dem Benzol ähnlich riechendes Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. — Die Alizarinsäure schmilzt bei dem Erhitzen in einer Glasröhre, und verflüchtigt sich dann vollständig; die sublimirende *Pyro-Alizarinsäure* hat nach Schunck die Zusammensetzung $C_{28}H_7O_{11}$ und ihre Bildung erklärt er durch das Schema $2\,C_{14}H_5O_7 = C_{28}H_7O_{11} + 3\,HO$ (1); die Reactionen der Pyro-Alizarinsäure stimmen mit denen der Alizarinsäure überein, und durch Auflösen in Wasser und Krystallisiren scheint erstere in letztere übergehen zu können.

Rubiacin, dessen Darstellung schon S. 770 besprochen wurde, wird nur auf die Art ganz rein erhalten, dafs man rubiacins. Kali in siedendem Wasser löst, einen kleinen Ueberschufs von Kali zusetzt, längere Zeit Schwefelwasserstoff durch die Lösung leitet, mit Chlorbaryum fällt, und den entstehenden purpurfarbigen Niederschlag (eine Verbindung von Rubiacin mit Baryt) mit Salzsäure zersetzt, wo Rubiacin zurückbleibt. (Runge's Krapporange ist nach Schunk unreines Rubiacin.) Aus kochendem Alkohol umkrystallisirt bildet das Rubiacin schöne glänzende Tafeln und Nadeln, deren Farbe gelb mit mehr grünlichem als

(1) In Phil. Mag. [3] XXXIII (vergl. S. 767), giebt Schunck für die Zusammensetzung der Pyro-Alizarinsäure die Formel $C_{14}H_3O_4$.

Farbstoffe der Krappwurzel.

rothem Scheine ist. Dem bei 100° getrockneten Rubiacin legt Schunck die Formel $C_{31}H_9O_{10}$ bei. Bei dem Erhitzen schmilzt es; vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt sublimirt es vollständig zu gelben Schuppen. Es löst sich wenig in kochendem Wasser; aus der hellgelben alkoholischen Lösung und aus der gelben Lösung in concentrirter Schwefelsäure (selbst bei dem Sieden derselben tritt keine Schwärzung oder Gasentwicklung ein) scheidet Wasser gelbe Flocken. Es löst sich in kochendem kohlens. Kali mit blutrother, in Aetzkali mit Purpurfarbe; die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium schmutzigrothe Niederschläge. Thonerdehydrat entfärbt eine siedende Lösung von Rubiacin in Alkohol, unter Bildung einer orangefarbenen Verbindung; diese letztere wird von kaustischem Kali leicht mit Purpurfarbe aufgelöst. Auf gebeiztes Zeug wirkt Rubiacin nur in äufserst schwachem Grade färbend (1). In einer kochenden Lösung von Eisenchlorid oder salpeters. Eisenoxyd löst sich das Rubiacin vollständig auf, und es entsteht eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, welche auf Zusatz starker Säuren gelb wird und gelbe Flocken von *Rubiacinsäure* absetzt. Gereinigt wird diese durch Verbindung mit Kali, Lösen des reinen Kalisalzes in siedendem Wasser und Zusatz von Salzsäure, wo die Rubiacinsäure als citrongelbes Pulver niederfällt; sie ist bei 100° getrocknet $C_{31}H_8O_{16}$ (2); sie ist in Wasser und Alkohol nur wenig löslich, und geht durch Auflösen in Alkalien und Behandeln mit Schwefelwasserstoff in Rubiacin über. Rubiacins. Kali ($KO, C_{31}H_7O_{15}$) krystallisirt aus der wässerigen Lösung in hellziegelrothen, auch in Alkohol löslichen Nadeln und Prismen; die wässerige Lösung wird durch Chlorcalcium orangefarben, durch Chlorbaryum, Alaun, salpeters. Silber-

(1) Vergl. die Anmerkung S. 777. — (2) In Phil. Mag. [3] XXXIII, 142 giebt Schunck als die Formel der Rubiacinsäure $C_{31}H_9O_{17}$, ohne zu sagen, bei welcher Temperatur getrocknet ihr diese Zusammensetzung zukomme.

Farbstoffe der Krappwurzel.

oxyd, Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd, Zinnchlorür und Zinnchlorid gelb gefällt, durch essigs. Bleioxyd und schwefels. Kupferoxyd roth.

Rubian nennt Schunck den Bitterstoff des Krapps, welcher der einzige von ihm darin gefundene stickstoffhaltige Bestandtheil ist. Die Darstellung wurde S. 769 angegeben; von etwa beigemischter Pektinsäure wird das Rubian gereinigt durch Behandlung mit Alkohol worin es sich auflöst. In dünnen Schichten ist es durchsichtig und gelb, in dickeren Massen dunkelbraun. Seine concentrirte siedende wässerige Lösung gelatinirt bei dem Erkalten. Bei dem Erhitzen schmilzt es und entwickelt gelbe Dämpfe, welche zu Krystallen sich verdichten, die dem Rubiacin ähnlich sind. Die wässerige Lösung wird durch Säuren gelb gefällt, durch Alkalien geröthet, durch Kalk- und Barytwasser roth, durch Eisenchlorid rothbraun, durch essigs. Bleioxyd braun, durch Quecksilberchlorid, Gallustinktur und Leimlösung gar nicht gefällt. Bei dem Kochen mit Kalilauge entwickelt sich Ammoniak. Die wässerige Lösung des Rubians theilt gebeiztem Zeug eine so schwache Färbung mit, dafs es nicht als Farbestoff betrachtet werden kann. Bei dem Abdampfen der wässerigen Lösung an der Luft in der Wärme scheidet sich eine dunkelbraune harzartige Substanz ab, welche Aehnlichkeit mit dem Alphaharz hat und bei dem Erhitzen in einer Glasröhre einen reichlichen krystallinischen, gelben, dem Rubiacin ähnlichen Sublimat giebt.

Das *Alphaharz* (S. 770) ist dunkelbraun oder röthlichbraun, in der Kälte spröde, bei 65° weich, gegen 100° zu dunkelbraunen Tropfen schmelzend. Es löst sich wenig in kochendem Wasser; die Lösung in Alkohol ist orangefarben, die in kaustischen und kohlens. Alkalien purpurroth. Die ammoniakalische Lösung wird durch Chlorbaryum und Chlorcalcium purpurfarbig, durch Alaun und salpeters. Silberoxyd schmutzigroth gefällt. Chlorgas entfärbt die alkalische Lösung, und Säuren bringen dann keinen Niederschlag

mehr hervor. Dieses Harz scheint bei dem Färben eher schädlich als nützlich zu wirken, indem es den ungebeizten Stellen des Zeugs, welche weifs bleiben sollen, eine unangenehme gelbe Färbung giebt. Das hellbraune *Betaharz* (S. 769) wird bei 100° nur weich und zusammenhängend, löst sich in siedendem Wasser wenig mit gelber Farbe, in Alkohol mit dunkelgelber, in kaustischen und kohlens. Alkalien mit schmutzigrother Farbe, welche durch Chlor zerstört wird; die ammoniakalische Lösung wird durch Chlorbaryum oder Chlorcalcium schmutziggelb gefällt. Auf gebeizte Zeuge wirkt dieses Harz wie das vorhergehende. — Auch das *Xanthin* (S. 771), welches Schunck nicht rein erhielt, wirkt nach ihm schädlich bei dem Färben, so fern seine an der Luft braun gewordene Lösung dem zu färbenden Zeug einen Stich ins Braune mittheilt. Farbstoffe der Krappwurzel.

Hinsichtlich des Processes des Krappfärbens und der Nützlichkeit der Anwesenheit einer gewissen Menge Kalk bei demselben glaubt Schunck, dafs nur das Alizarin die eigentliche Färbung hervorbringt, und dafs der Zusatz einer gewissen Menge Kalk zur Bindung von Pektinsäure, Rubiacin und den Harzen dient, welche sonst sich mit der Thonerde oder dem Eisenoxyd in den Beizmitteln vorzugsweise vereinigen (1). Die gröfsere färbende Kraft des Garancins (S. 773) leitet Schunck davon ab, dafs durch die Einwirkung der heifsen Schwefelsäure der in der Krappwurzel an Kalk und Magnesia gebundene Theil des Farbstoffs in Freiheit gesetzt und das schädliche Xanthin bei dem Auswaschen entfernt wird.

(1) In Phil. Mag. [3] XXXIII, 143 giebt Schunck im Gegentheil an, es sei nicht das Alizarin allein, welches bei dem Krappfärben wirksam sei, sondern auch das Rubiacin; letzteres färbe gebeizte Zeuge zwar nicht im freien Zustand, wohl aber, wenn ihm zuvor etwas Kalk oder eine alkalische Basis zugesetzt worden sei; bei dem Färben werde zuerst das freie Alizarin, dann die Verbindung von Rubiacin mit Kalk aufgenommen, nnd letztere erhöhe die Farbe und mache sie dauerhafter gegen die Wirkung von Seife und Säuren.

Farbstoffe der Krappwurzel.

Higgin (1) theilt nicht die von Schunck ausgesprochene Ansicht, dafs unter den in dem Krapp enthaltenen Bestandtheilen nur das Alizarin bei dem Färben wirksam sei; auch dem Rubiacin und dem Xanthin schreibt er eine wesentliche Mitwirkung dabei zu. Higgin verwirft die Methode, zur Untersuchung der im Krapp enthaltenen Bestandtheile denselben mit Wasser zu kochen, da man auf diese Art Zersetzungsproducte erhalte. Er selbst zieht den Krapp in einem Spitzbeutel mit heifsem Wasser aus bis dieses nur noch schwach gefärbt abläuft; zu dem erkalteten Auszug setzt er Schwefelsäure, wo ein flockiger Niederschlag entsteht und die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt ist.

Der flockige Niederschlag enthält Rubiacin, Alizarin und etwas Pektin. Higgin mischt ihn mit Kreide und kocht ihn so lange mit Wasser aus, bis dieses nicht mehr dunkel sondern nur noch hellroth gefärbt wird. In dieser wässerigen Lösung ist *Rubiacin* enthalten, welches durch Schwefelsäure grünlichgelb niedergeschlagen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Higgin giebt von dem Rubiacin im Wesentlichen die von Schunck beschriebenen Eigenschaften an; aufserdem, dafs es sich in kochender Alaunlösung mit Orangefarbe löse und (wenn nicht zugleich viel Alizarin zugegen sei) in der Kälte sich daraus nicht ausscheide, und dafs es mit Kalk eine ziemlich lösliche Verbindung gebe. — In Verbindung mit Kalk bleibt ungelöst das *Alizarin*, welches durch verdünnte Salzsäure daraus abgeschieden wird. Auch hinsichtlich dieses Körpers stimmen Higgin's Angaben mit denen Schunck's im Wesentlichen überein; ersterer bemerkt noch, dafs das Alizarin sich in heifser Alaunlösung sehr leicht löst, und sich nur wenig daraus bei dem Erkalten ausscheidet.

In der gelben, von dem flockigen Niederschlag getrennten, Flüssigkeit sind Xanthin, wenig Alizarin und

(1) Phil. Mag. [3] XXXIII, 282; J. pr. Chem. XLVI, 1.

Rubiacin, etwas Zucker und Salze organischer und unorganischer Säuren enthalten. Higgin neutralisirt sie mit kohlens. Natron und scheidet durch halbstündige Digestion mit sehr wenig Thonerdehydrat bei etwa 54° das darin noch enthaltene Rubiacin und Alizarin, sodann aus dem Filtrat durch Barytwasser die Phosphor- und Schwefelsäure ab; aus der Flüssigkeit fällt er sodann durch basisch-essigs. Bleioxyd das *Xanthin* als rothen Niederschlag, befreit diesen durch Waschen mit Wasser von gleichfalls gebildeten andern Bleioxydverbindungen und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff; das Xanthin bleibt dem Schwefelblei adhärirend; nach Auswaschen mit kaltem Wasser wird das Xanthin durch Kochen mit Wasser gelöst, und die Flüssigkeit abgedampft (wenn es nöthig ist mit Baryt neutralisirt), wo dann aus dem Rückstand das Xanthin durch absoluten Alkohol ausgezogen wird. Das so dargestellte Xanthin ist eine dunkelbraune, gummiartige, deliquescirende, rein bitter schmeckende Masse; es löst sich in Wasser mit gelber Farbe, reichlich in Alkohol und wenig in Aether, in Alkalien mit rother Farbe. Charakteristisch für es ist die Eigenschaft, bei dem Kochen seiner wässerigen Lösung mit etwas Schwefel- oder Salzsäure einen grünen pulverförmigen Absatz zu geben; die concentrirte wässerige Lösung färbt sich, wenn stark mit diesen Säuren versetzt, auch in der Kälte langsam grün. Trocknes Xanthin giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine orangefarbene Lösung, welche bei dem Erhitzen mehr carmoisinroth wird; Wasser fällt aus dieser Lösung gelbe Flocken, welche Rubiacin zu sein scheinen. Wird die Lösung in Schwefelsäure etwa eine Stunde lang erhitzt, so wird sie braun und Wasser fällt dann ein braunes Pulver, welches sich nicht in Ammoniak löst. Mit Thonerde gebeizte Stoffe färbt das Xanthin gelb.

Farbstoffe der Krappwurzel.

Der frisch bereitete Auszug aus Krapp mit kaltem Wasser schmeckt zuerst süfs und dann bitter, und färbt

Farbstoffe der Krappwurzel.

weifses Baumwollenzeug tief gelb wie eine Lösung von Xanthin; während wenigen Stunden setzt sich aus dieser Flüssigkeit ein flockiger, orangerother, intensiv färbender Niederschlag ab, und die Flüssigkeit schmeckt nun rein süfs und färbt weifses Baumwollenzeug röthlich. Nach Higgin enthält der Auszug des Krapps mit kaltem Wasser Xanthin, welches durch freiwillige Zersetzung zunächst in Rubiacin und dann in Alizarin übergeht. Dieser Uebergang beruht nach ihm nicht auf einer Oxydation, sondern wahrscheinlich auf einer Art Gährung, welche durch einen stickstoffhaltigen Bestandtheil des Krapps eingeleitet werde; bei 49 bis 54° gehe diese Umwandlung schneller vor sich. Werde der Krapp mit siedendem Wasser ausgezogen, so verliere der Auszug selbst nach langer Zeit den bittern Geschmack und die tiefgelbe Färbung nicht. Bei dem Krappfärbeprocefs, wo die Temperatur nur sehr allmälig gesteigert werde, gehe auch diese Bildung von Alizarin aus dem Xanthin vor sich.

Unkrystallisirbaren Zucker konnte Higgin aus dem Krapp auf die Art erhalten, dafs er aus der Flüssigkeit, aus welcher das Xanthin gefällt war (S. 799), das Bleioxyd mit verdünnter Schwefelsäure ausschied, die Flüssigkeit abdampfte, und aus dem Rückstand den Zucker durch Alkohol auszog. Die von Schunck gefundenen Harze hält er für Zersetzungsproducte, die sich bei dem Kochen des Krapps mit Wasser gebildet haben. Er glaubt nicht, dafs die Farbstoffe im Krapp zum Theil an Kalk gebunden seien, weil man sie durch wiederholtes Kochen mit Alkohol vollständig ausziehen könne. In dem Garancin (S. 773) fand er nur Alizarin, und Nichts von Xanthin, Rubiacin, Pektin oder stickstoffhaltigen Substanzen. Auf der Abwesenheit der letztern Körper beruhen nach ihm die Vorzüge des Garancins bei dem Färben; die gröfsere färbende Kraft dieses Präparats schreibt er mit Schunck der Entfernung der Kalksalze zu.

Debus (1) untersuchte seeländischen Krapp mit folgenden Resultaten. Die durch 3- bis 4maliges Auskochen der Wurzel mit der 15- bis 20fachen Menge Wasser erhaltene Flüssigkeit wurde mit überschüssigem Bleioxydhydrat gekocht, wobei sich ein Theil des Bleioxyds auflöst, ein anderer mit den Farbstoffen in unlösliche Verbindungen geht, und die Flüssigkeit selbst rein gelb gefärbt wird. Farbstoffe der Krappwurzel.

Der erhaltene Bleioxydniederschlag wurde durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; das mit Wasser ausgewaschene Gemenge von schwefels. Bleioxyd und Farbstoffen wurde mit siedendem Alkohol ausgezogen, wo schwefels. Bleioxyd (durch einen dunkelbraunen Körper gefärbt) zurückblieb und Farbstoffe sich lösten. Von letzteren beschreibt Debus nur diejenigen genauer, welche aus dieser Lösung durch geglühtes Zinkoxyd fällbar sind; über die, welche dieses Verhalten nicht zeigen, will er später berichten.

Die alkoholische Lösung wurde mit kleinen Mengen Zinkoxyd so lange geschüttelt, bis dieses sich nicht mehr roth färbte, und die (in der Siedehitze sich besser absetzende) Zinkoxydverbindung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die sich abscheidenden Farbstoffe lösen sich zum Theil in Aether, unter Zurücklassung eines braunen harzartigen Körpers. (Kochender Alkohol entzog diesem letzteren eine braune Substanz, deren Zusammensetzung durch $C_{60}H_{33}O_{20}$ ausdrückbar war.) Die ätherische Lösung wurde durch Zinkoxyd gefällt, wobei ein fettartiger, aber noch verunreinigter, Körper aufgelöst blieb. Diese Zinkoxydverbindung wurde wieder mit Schwefelsäure zerlegt, und die ausgewaschenen Farbstoffe so oft mit starker Alaunlösung ausgekocht, als sich aus dieser bei längerem Stehen noch etwas abschied. Aus den ersten Auskochungen setzte sich eine braunrothe, aus den letzten eine rein gelbe Substanz ab. Aus der gelben Substanz wurde die Thonerde durch Kochen mit verdünnter

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 351.

Farbstoffe der Krappwurzel.

Salzsäure ausgezogen, und der zurückbleibende Farbstoff durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist dargestellt; Debus nennt ihn *Lizarinsäure*. Die Alaunlösungen, aus welchen sich die rothbraunen oder gelben Niederschläge abgesetzt haben, sind dunkelroth gefärbt durch einen Farbstoff, welcher sich auf Zusatz von etwas Schwefelsäure sehr langsam abscheidet; er wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt; Debus nennt ihn *Oxylizarinsäure*.

Die gelbe Flüssigkeit, welche nach dem Behandeln des wässerigen Decocts mit Bleioxydhydrat blieb, gab bis zu Saftconsistenz verdunstet und mit Alkohol vermischt einen reichlichen grauen Niederschlag, welcher vielen Farbstoff und das Bleisalz einer (von Farbstoff hartnäckig begleiteten, essigs. Bleioxyd fällenden) Säure enthält. Von dem Alkohol wurden aufgenommen Zucker und ein gelber Körper (seine Zusammensetzung, so weit er rein erhalten werden konnte, war ausdrückbar durch $C_{30}H_{14}O_{11}$), dessen Auflösung in Salzsäure sich bei dem Kochen grün färbte und dunkelgrüne, in Wasser und Weingeist unlösliche Flocken absetzte, die durch Kali roth und durch Säuren wieder grün gefärbt wurden. — In dem wässerigen Auszug der Wurzel wurde viel schwefels. Kalk, sodann schwefels. Kali, phosphors. Kalk, Chlorkalium, Kieselerde und Thonerde gefunden.

Lizarinsäure (1) krystallisirt aus der langsam verdunstenden alkoholischen Lösung in grofsen morgenrothen Nadeln, welche leicht in Aether und Alkohol, leichter in heifsem Wasser als in kaltem, schwer in siedender Alaunlösung löslich sind; sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe und wird durch Wasser wieder unverändert gefällt. Bei dem Erhitzen schmilzt sie und sublimirt zu rothgelben Nadeln. Bei 120° getrocknet ist

(1) Die Redaction der Ann. Ch. Pharm. hält (in einem Zusatz zu dieser Abhandlung) Debus' Lizarinsäure und Schunck's Alizarin (S. 772) für identisch.

sie $C_{30}H_{10}O_9$. Ihre Salze sind roth oder violett, und bis auf das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz in Wasser und Weingeist unlöslich. Etwas überschüssige alkoholische, mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von Lizarinsäure giebt mit alkoholischer Lösung von essigs. Bleioxyd einen reichlichen schön violetten, in Wasser unlöslichen, in einem Ueberschufs von Essigsäure oder Kali löslichen Niederschlag (bei 120° getrocknet 2 PbO, $C_{30}H_8O_7$). Farbstoffe der Krappwurzel.

Oxylizarinsäure unterscheidet sich von der vorhergehenden durch ihre Leichtlöslichkeit in Alaunlösung; sie löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in Aether, Alkohol und Alkalien; ohne Veränderung in rauchender, selbst erwärmter, Schwefelsäure. Die Oxylizarinsäure (bei 120° getrocknet) ist $C_{15}H_5O_5$. Ihre Salze verhalten sich wie die der Lizarinsäure; das oxylizarins. Bleioxyd, wie das lizarins. dargestellt und bei 120° getrocknet, ist PbO, $C_{15}H_4O_4$. — Künstliche Umwandlung von Lizarinsäure in Oxylizarinsäure gelang nicht.

Auch Debus erklärt die gröfsere färbende Kraft der mit Schwefelsäure behandelten Krappwurzel, dafs dadurch ein Theil des Farbstoffs löslich gemacht werde. — Kuhlmann's Angabe, dafs im wässerigen Krappextract Aepfelsäure enthalten sei, fand Debus nicht bestätigt.

Den in dem Sandelholz enthaltenen rothen harzartigen Farbstoff, Santalin, hatte Pelletier (1) untersucht und für ihn die Formel $C_{16}H_8O_3$ aufgestellt. Preisser (vgl. S. 745) hatte auch für ihn angegeben, dafs er sich farblos erhalten lasse, was Bolley (2) widerlegt hat. Dieser fand in dem aus dem weingeistigen Extract einer helleren Sorte Sandelholz durch Wasser gefällten Körper 67,2 pC. Kohlenstoff und 5,7 bis 6,0 Wasserstoff; in dem aus dunklerem Sandelholz ebenso bereiteten 65,3 bis 66,2 Kohlenstoff und 5,4 bis 5,6 Wasserstoff; in dem aus dem helleren Holz durch Ausziehen des Holzes mit verdünnter Kalilauge, Fällen mit Farbstoffe im Sandelholz.

(1) Ann. ch. phys. [2] LI, 193. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXII, 150; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 650; J. pr. Chem. XLIII, 510.

Farbstoffe im Sandelholz.

Salzsäure, Lösen des Niederschlags in Weingeist und Fällen mit Wasser erhaltenen Körper 64,3 bis 64,7 Kohlenstoff und 4,9 bis 5,3 Wasserstoff. Er ist der Ansicht, in der dunklen Sorte sei ein höher oxydirter Farbstoff enthalten, und bei der Behandlung mit Kali sei gleichfalls Oxydation eingetreten. Die weingeistige Lösung des Farbstoffs gab mit weingeistiger Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd Niederschläge von wechselndem Bleioxydgehalt; in einer solchen Verbindung, welche 31,8 pC. Bleioxyd enthielt, wurden für den damit verbundenen Farbstoff 62,8 pC. Kohlenstoff und 4,7 Wasserstoff gefunden. Die verschieden zusammengesetzten Körper scheinen in der Beziehung zu einander zu stehen, dafs in denjenigen, welche ärmer an Kohlenstoff sind, an die Stelle von Wasserstoff eine äquivalente Menge Sauerstoff getreten ist. Pelletier's Angabe, dafs der Farbstoff in seiner Lösung in Aether auf letztern verändernd einzuwirken scheine, fand Bolley nicht bestätigt.

L. Meier (1) hat eine Untersuchung des Sandelholzes veröffentlicht, in welcher er Folgendes als die von ihm gefundenen Resultate angiebt. Der hauptsächlichste rothe Farbstoff im Sandelholz sei eine harzartige Säure, *Santalsäure*; aufserdem sei noch darin enthalten *Santaloxyd*, und weiter *Santalid*, *Santaloid*, *Santalidid* und *Santaloidid*, welche letztere alle indifferente Stoffe seien. — *Santalsäure* werde erhalten durch Ausziehen von Sandelholz mit Aether oder Weingeist, Verdampfen, Auskochen des Rückstandes mit Wasser, Auflösen in Weingeist, Fällen mittelst einer weingeistigen Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd, Auskochen des Niederschlags mit Weingeist, Zersetzen desselben durch Uebergiefsen mit etwas Weingeist, Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Erwärmen, und Abdampfen der entstehenden blutrothen Lösung. Die Santalsäure besitze eine schöne rothe Farbe, löse sich in jedem Verhältnifs in wasserfreiem Alkohol, weniger in wasserhaltigem, zu blutrother,

(1) Arch. Pharm. [2] LV, 285; LVI, 41; im Ausz. Pharm. Centr. 1849, 97; Chem. Gaz. 1849, 130.

Lackmus deutlich röthender Lösung, in Aether zu gelber, das Lackmus nicht röthender Lösung; aus den Lösungen krystallisire sie in mikroscopischen Prismen; die alkoholische Lösung werde durch Wasser getrübt, durch Alkalien violett gefärbt. In Wasser sei die Säure unlöslich, in warmer Essigsäure leicht löslich; sie schmelze bei 104° und hinterlasse nach dem Verbrennen kohlens. und schwefels. Kalk als Asche. In kalter concentrirter Schwefelsäure löse sich die Santalsäure, und werde durch Wasser unverändert wieder abgeschieden; nach dem Erhitzen der schwefels. Lösung fälle Wasser eine schwarze amorphe Masse, welche neben unveränderter Santalsäure eine schwarze, in Alkohol und Aether unlösliche Substanz enthalte. Die Santalsäure neutralisire die Alkalien vollständig. Das Kali- und das Natronsalz seien amorphe violette, in Wasser lösliche Substanzen; das Ammoniaksalz verliere bei dem Abdampfen allen Ammoniakgehalt; die Salze der Erden und schweren Metalloxyde seien meistens violette pulverförmige Niederschläge, unter welchen nur das Baryt- und das Kalksalz in Wasser löslich seien; das Silberoxydsalz sei braun. — Zur Bereitung des *Santaloxyds* soll die weingeistige Flüssigkeit, aus welcher (wie oben angegeben) die Santalsäure durch essigs. Bleioxyd gefällt worden, abgedampft, der violette Rückstand mit siedendem Weingeist ausgezogen (wo santals. Bleioxyd zurückbleibe), die gelbe Lösung durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und abgedampft, der entstehende rothgelbe Rückstand mit Wasser ausgekocht, in Weingeist gelöst, mit etwas Kali versetzt (wo die gelbe Farbe in die braune übergehe), abgedampft und mit Wasser ausgekocht werden. So erhalte man das Santaloxyd als eine braune amorphe Masse, welche in Alkohol leicht mit brauner Farbe, in siedendem Aether nur wenig, in Wasser gar nicht löslich sei. Alkalien und Salze verändern die Lösung nicht. Säuren verändern die braune Farbe sogleich zu rothgelb, und durch Abdampfen erhalte man dann rothgelbe Rückstände, in welchen, nachdem die freie Säure durch

Farbstoffe im Sandelholz.

Farbstoffe im Sandelholz.

Wasser ausgewaschen sei, chemisch gebundene Säure sich nachweisen lasse; die Verbindung mit Salpetersäure schiefse in kleinen körnigen Krystallen an, die mit Wein-, Oxal- oder Salzsäure krystallisire nicht; diese Verbindungen seien alle in Aether und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich; aus ihnen fälle Kali oder Natron braunes Santaloxyd. *Santalid* werde aus dem wässerigen Decoct des Sandelholzes durch Fällen mit essigs. Bleioxyd, Auswaschen des rothbraunen Niederschlags mit kaltem Wasser, Anrühren desselben mit Weingeist und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, Abdampfen der rothbraunen Flüssigkeit, Ausziehen des Rückstands mit Aether und Auswaschen mit Wasser (welches Santalidid aufnehme) erhalten, wo es als dunkelrothe amorphe Masse zurückbleibe; es löse sich nicht in Wasser, aber in Aether und Alkohol mit rother Farbe, und seine Lösung gebe mit einfach-essigs. Bleioxyd einen chocoladefarbenen Niederschlag; die Farbe der Lösung werde nicht durch Säuren, durch ätzende Alkalien hingegen von roth zu braun verändert. — Die, wie eben angegeben zu erhaltende, wässerige Lösung des *Santalidids* sei zur Reinigung mit einfach-essigs. Bleioxyd zu fällen und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen; durch Abdampfen erhalte man das Santalidid als eine braune amorphe Masse, die in Aether und Weingeist unlöslich, in Wasser leicht mit brauner Farbe löslich sei. — Werde das wässerige Decoct des Sandelholzes mit kohlens. Bleioxyd gekocht, die gelbe Flüssigkeit abgedampft und mit Weingeist behandelt, die entstehende gelbe Lösung abgedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, die letztere Lösung wiederum abgedampft und der gelbe Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, so löse dieses *Santaloid* und lasse *Santaloidid* zurück; das Santaloid sei eine in Aether unlösliche gelbe, das Santaloidid eine weiche dunkelbraune amorphe Masse; letzteres sei schmelzbar, ersteres nicht. — Aufser den genannten Substanzen sei in dem Sandelholz auch Gummi und Gallussäure enthalten; in der Asche Chlor-

calcium, schwefels. Kalk, Chlorkalium, kohlens. Kali, phosphors. Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und Kieselerde.

Fritzsche (1) hat Mittheilungen gemacht über die Umwandlung der Samen von *Peganum Harmala* in einen rothen Farbstoff. Werden die gepulverten Samen in einem verschlossenen Gefäfs mit Alkohol stark angefeuchtet sich selbst überlassen, so nehmen sie in Zeit von 8 Tagen eine dunkelrothe Farbe an, welche durch weiteren Zusatz neuer Mengen von Alkohol noch schöner, lebhafter und reiner wird; der Geruch nach Alkohol verschwindet in dem Mafse, als der rothe Farbstoff sich bildet, aber eine Absorption von Sauerstoff findet dabei nicht statt. Der Farbstoff wird aus seinen Auflösungen in Säuren als ein purpurrother, flockiger, fast gallertartiger, in Wasser wenig löslicher Niederschlag ausgeschieden; getrocknet ist er undurchsichtig, dunkelfarbig und grünlich schillernd, und nochmals aufgelöst wird er jetzt gelbroth niedergeschlagen. Harmalaroth.

Versuche über den Farbstoff in den rothen Blättern von *Vitis hederacea (Hedera quinquefolia)*, in den grünen Blättern von *Vitis vinifera* und in den Dahliablumen hat, als Vorläufer einer ausführlicheren Untersuchung, Legrip (2) veröffentlicht. — Ueber die rothe Färbung der Blätter im Herbst im Allgemeinen und den Farbstoff in den rothen Blättern von *Vitis hederacea* insbesondere hat auch Wittstein (3) den Anfang einer Untersuchung mitgetheilt, welche er fortzusetzen gedenkt. Wir werden über diese Untersuchungen, wenn sie abgeschlossen sind, berichten. Farbstoffe verschiedener Pflanzen.

Die Reactionen des Farbstoffs in einer neuen Kartoffelart (4) und des in den Beeren von *Ligustrum vulgare* (5) enthaltenen hat Reinsch untersucht; in der Rinde dieses Strauchs fand er auch einen krystallinischen Bitterstoff.

(1) Petersb. Acad. Bull. VI, 300; J. pr. Chem. XLIII, 155; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 74. — (2) J. chim. méd. [3] III, 188. Malapert's Reclamationen, auf Grund einer gleichfalls noch unvollendeten Untersuchung, J. chim. méd. [3] III, 237. — (3) Repert. Pharm. [2] XLVI, 317; Pharm. Centr. 1847, 791. — (4) Jahrb. pr. Pharm. XIV, 100; Pharm. Centr. 1847, 718. — (5) Jahrb. pr. Pharm. XVI, 880.

Farbstoffe verschiedener Pflanzen.

Braconnot (1) ist der Ansicht, dafs der in dem Kürbis, den Spargelbeeren, dem Bittersüfs und den Möhren enthaltene Farbstoff mit dem Orlean (welches bisher nur in *Bixa Orellana* gefunden wurde) identisch oder doch ihm sehr ähnlich sei.

Ueber vegetabilische Farbstoffe vergl. auch bei Pflanzenchemie.

Farbstoff der Cochenille.

Mit der chemischen Untersuchung der Cochenille *(Coccus Cacti)* haben sich zuerst John, dann 1818 Pelletier und Caventou, 1832 Pelletier allein, in neuerer Zeit Preisser und Arppe beschäftigt. Von den durch diese Chemiker gewonnenen Resultaten ist hier nur hervorzuheben, dafs Pelletier und Caventou den darin enthaltenen und von ihnen als *Carmin* bezeichneten Farbstoff am genausten characterisirten, obwohl sie ihn weder völlig rein erhielten, noch seine Zusammensetzung richtig ermittelten. Preisser's Angaben, wonach der Cochenillefarbstoff ein Analogon des Indigo's sein sollte, sind von Arppe (2) wiederholt und eben so wenig bestätigt gefunden worden, als die Mittheilungen desselben Chemikers über eine Reihe anderer Farbstoffe (vergl. S. 745). Auch Arppe erfreute sich bei der Darstellung des reinen Cochenillefarbstoffs keines günstigen Erfolgs.

Warren de la Rue (3) hat diesen schwierigen Gegenstand mit gröfserem Glück wieder aufgenommen; seiner Abhandlung, dem Resultate zahlreicher und mit Aufwand von bedeutenden Mengen von Material angestellten Versuchen, entnehmen wir die nachstehenden Angaben.

Warren de la Rue hatte Gelegenheit, das lebende Insect mikroscopisch zu untersuchen. Es ist in der Regel mit einem weifsen Staube bedeckt, der auch auf den nächstliegenden Theilen des Cactusblattes, auf dem es sich

(1) Ann. ch. phys. [3] XX, 357; J. pr. Chem. XLI, 471; Pharm. Centr. 1847, 612. — (2) Ann. Ch. Pharm. LV, 101. — (3) Chem. Soc. Mem. III, 454; Phil. Mag. [3] XXXI, 471; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 81; J. pharm. [3] XIII, 386.

befindet, bemerkbar ist Dieser Staub, den Warren de la Rue für das Excrement des Thieres hält, erscheint unter dem Mikroscope als weifse, gekrümmte Cylinder, von sehr gleichmäfsigem Durchmesser. Entfernt man ihn mittelst Aether und macht nun einen Einschnitt in das Insect, so fliefst eine purpurrothe Flüssigkeit aus, welche den Farbstoff in höchst kleinen Kernchen enthält, die um einen gröfseren farblosen Kern herumliegen. Diese Gruppen schwimmen in farbloser Flüssigkeit, was zu beweisen scheint, dafs der Farbstoff, welches auch seine Function sein mag, eine bestimmte und wahrnehmbare Form hat und keineswegs nur als Farbe den flüssigen Theil des Insects durchzieht.

Farbstoff der Cochenille.

Den Farbstoff der Cochenille, welchen Warren de la Rue *Carminsäure* nennt, gewinnt man am besten in folgender Weise rein. Die zerriebene Cochenille wird mit dem 40fachen Gewicht Wasser etwa 20 Minuten lang gekocht, das colirte Decoct nach viertelstündigem Stehen decantirt und mit einer Bleizuckerlösung gefällt, die mit Essigsäure (auf 6 Salz 1 Säure) angesäuert ist. Den ausgewaschenen Niederschlag zerlegt man mit Schwefelwasserstoff, fällt von Neuem mit angesäuerter Bleizuckerlösung, und wiederholt die Zersetzung des Niederschlags. Die so erhaltene Carminsäurelösung wird zur Trockne verdampft, in siedendem absolutem Alkohol gelöst, mit einer Portion zurückbehaltenen carmins. Bleioxyds (zur Entfernung von Phosphorsäure) digerirt, und endlich mit Aether vermischt, um eine kleine Menge stickstoffhaltiger Substanz zu fällen. Das Filtrat liefert beim Abdampfen reine Carminsäure. — Sie stellt eine purpurbraune, unter dem Mikroscop durchscheinende, nach dem Zerreiben schön rothe Masse dar, die sich in Wasser und Alkohol nach allen Verhältnissen, in Aether nur wenig löst. Ueber 136° zersetzt sie sich. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer und verändert sich nicht an der Luft; Alkalien ändern ihre Farbe in purpurroth, in der alkoholischen Lösung erzeugen sie purpurrothe Niederschläge; alkalische Erden werden ebenfalls

Farbstoff der Cochenille. purpurfarbig gefällt. Alaun giebt erst auf Zusatz von etwas Ammoniak einen prachtvoll carminrothen Lack. Essigs. Blei-, Kupfer-, Zink- und Silberoxyd geben purpurrothe Niederschläge; der mit letzterem Salz zersetzt sich sehr leicht unter Reduction von Silber. Zinnchlorid und Zinnchlorür erzeugen eine tief carminrothe Färbung. Die Analyse der Carminsäure führte zu der Formel $C_{28}H_{14}O_{16}$; zur Atomgewichtsbestimmung war nur die Kupferoxydverbindung mit einiger Sicherheit verwendbar, da die übrigen Salze kein befriedigendes Ergebnifs lieferten. Das Kupferoxydsalz wurde durch Fällung einer wässerigen essigsäurehaltigen Carminsäurelösung mit essigs. Kupferoxyd mit der Vorsicht dargestellt, dafs viel Carminsäure in Lösung blieb. Es ist getrocknet eine bronzefarbige harte Masse; die Analyse führte zu der Formel $C_{28}H_{14}O_{16}$, CuO.

Trägt man nach und nach 1 Th. Carminsäure in 6 bis 7 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. ein und erhitzt, wenn sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt, die Flüssigkeit einige Stunden lang, so erstarrt sie nach dem Verdampfen des Säureüberschusses zu einer Krystallmasse, die, neben Oxalsäure, eine neue, von Warren de la Rue *Nitrococcussäure* genannte Säure enthält. Man trennt sie von der Oxalsäure, indem man die heifse Lösung mit salpeters. Bleioxyd fällt und die vom oxals. Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit verdampft, wo die Nitrococcussäure zuletzt in gelben rhombischen Prismen anschiefst. Durch Umkrystallisiren wird sie rein. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether; die Lösungen färben die Haut gelb. Sie löst Eisen und Zink auf und zersetzt sich mit Schwefelammonium unter Bildung einer nicht weiter untersuchten Säure. Die Salze der Nitrococcussäure sind sämmtlich löslich in Wasser und detoniren beim Erhitzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure führte zu der Formel $C_{16}H_{5}N_{3}O_{18}$. Aus Wasser krystallisirt enthält sie 2 At. Krystallwasser. — Die Nitrococcussäure ist zweibasisch; Salze mit 1 At. Metall-

oxyd konnten nicht hervorgebracht werden. Warren de la Rue hat folgende untersucht : Farbstoff der Cochenille.

Kalisalz $2\,KO,\ C_{16}H_{8}N_{3}O_{16}$
Ammoniaksalz $2\,NH_{4}O,\ C_{16}H_{8}N_{3}O_{16} + HO$
Barytsalz $2\,BaO,\ C_{16}H_{8}N_{3}O_{16} + 2\,HO$
Silbersalz $2\,AgO,\ C_{16}H_{8}N_{3}O_{16}$.

Behandelt man Silberoxyd mit heifser wässeriger Nitrococcussäure, so tritt unter Kohlensäureentwickelung Zersetzung ein, und die Flüssigkeit enthält eine neue, in Nadeln krystallisirbare, nicht weiter untersuchte Säure. — Die Nitrococcussäure steht der Styphnin- und Pikrinsäure in ihrem Verhalten sehr nahe.

Aus der durch Schwefelwasserstoff von dem Bleioxydüberschufs befreiten Mutterlauge der Carminsäure setzte sich beim Concentriren ein krystallinischer Körper ab, der nach dem Waschen mit kaltem und wiederholtem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, in seidenglänzenden Krystallen erhalten wurde. Dieser Körper hat nach Warren de la Rue so grofse Aehnlichkeit mit dem von Liebig durch Schmelzen von Kali mit Caseïn erhaltenen Tyrosin, dafs er beide für identisch zu halten geneigt ist. Liebig giebt für das Tyrosin die Formel $C_{16}H_{9}NO_{5}$; sie verlangt 60,4 pC. Kohlenstoff und 5,6 pC. Wasserstoff. Warren de la Rue fand dagegen für den erwähnten Körper die (durch keine Atomgewichtsbestimmung unterstützte) Formel $C_{18}H_{11}NO_{6}$; diese verlangt 59,7 pC. Kohlenstoff, 6,1 Wasserstoff, 7,7 Stickstoff, gefunden wurden im Mittel 59,4, 6,3, 7,7. Es mufs weiteren Untersuchungen über beide Körper anheimgestellt werden, ob sie in der That identisch sind; vorläufig erlaubt die Differenz von 1 pC. im Kohlenstoff- und 0,6 pC. im Wasserstoffgehalte noch nicht diese Annahme. Die Cochenille enthält, wie sich Warren de la Rue überzeugte, diesen Körper fertig gebildet. Er löst sich in Alkalien und Säuren, ohne sich damit zu verbinden; Salpetersäure zerlegt ihn leicht unter Bildung neuer Producte.

Vergleichende Versuche über das Färbevermögen von in Algier gezogener Cochenille mit der mexikanischen hat Chevreul (1) angestellt.

Zucker, Stärkmehl, Holzfaser, Pektin und Aehnliches. Zucker.

Dubrunfaut (2) hat über die Umwandlung, welche der Rohrzucker bei der Gährung erleidet und durch welche er vor der Bildung von Alkohol und Kohlensäure zu einer dem Traubenzucker ähnlichen Zuckerart umgeändert wird, Versuche angestellt, als deren Resultate er selbst folgende Sätze hervorhebt. Der umgewandelte Zucker, so wie auch der analoge Trauben- oder Fruchtsyrup, sei nicht eine chemisch-einfache Zuckerart; er werde nicht durch Krystallisation zu Traubenzucker *(Glucose)*, sondern hierbei scheide sich nur eine gewisse Menge Traubenzucker aus, und das Vermögen der rückständigen Flüssigkeit, die Polarisationsebene nach links zu drehen, werde dabei um ebensoviel vermehrt, als das in entgegengesetztem Sinn wirkende Drehungsvermögen des Traubenzuckers betrage. Man könne auf verschiedene Art aus dem umgewandelten Zucker eine unkrystallisirbare Zuckerart erhalten, welcher unter andern Eigenschaften auch die zukomme, dafs ihr Drehungsvermögen nach links bei 14° das Dreifache von dem des umgewandelten Zuckers bei derselben Temperatur sei. Auch die Erscheinungen bei der Alkoholgährung des umgewandelten Zuckers beweisen, dafs derselbe keine chemisch-einfache Zuckerart sei, sofern der dabei zuerst verschwindende Zucker optisch-neutral, der zuletzt verschwindende hingegen der eben hervorgehobene unkrystallisirbare, das starke Drehungsvermögen nach links besitzende, Zucker sei. Auch bei der Milchgährung zeige sich dies, nur werde hier zuerst der in dem umgewandelten

(1) Compt. rend. XXVI, 375; Pharm. Centr. 1848, 361. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXI, 169; J pr. Chem. XLII, 418; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 889.

Zucker enthaltene Traubenzucker zersetzt. Bei der Gährung blofser Gemenge verschiedener Zuckerarten werde aber zu keiner Zeit eine Zuckerart vorzugsweise vor der andern zersetzt. Zucker.

Dubrunfaut (1) hat ferner angegeben, dafs die aus Stärkmehl durch die Einwirkung von Malz entstehende Zuckerart keineswegs mit dem Traubenzucker identisch sei. Der krystallinische Habitus sei zwar bei beiden derselbe, aber erstere sei etwas weniger löslich in Alkohol als letzterer, und weniger veränderlich bei dem Kochen mit Wasser und der Einwirkung der Alkalien; das optische Drehungsvermögen der ersteren sei dreimal so grofs als das des letzteren, und verändere sich nicht bei längerem Stehen der Lösung. Die erstere Zuckerart verwandle sich bei hinlänglichem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker; sie bilde sich zuerst bei der Einwirkung der Säuren auf Stärkmehl und zuletzt bei der Einwirkung stickstoffhaltiger Substanzen auf dasselbe. Die optischen Drehungsvermögen solcher Quantitäten von längere Zeit in Auflösung erhaltenem Traubenzucker, von frisch aufgelöstem Traubenzucker, von der eben besprochenen Zuckerart und von Dextrin, welche bei der Gährung gleich viel Alkohol geben, verhalten sich wie 1 : 2 : 3 : 4.

Ruspini (2) giebt für die Darstellung des Mannits folgende Vorschrift. Man löst Manna (vortheilhaft eine der geringeren Sorten) in ihrem halben Gewicht Regenwasser, klärt mit Eiweifs, colirt siedendheifs durch einen wollenen Spitzbeutel, verwandelt die bei dem Erkalten entstehende krystallinische Masse in einen Brei, läfst abtropfen, und prefst aus; die ablaufende Flüssigkeit wird eingedampft und eben so behandelt. Die erhaltenen Prefskuchen von Mannit reinigt man durch Anrühren mit kaltem Mannit.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXI, 178; J. pr. Chem. XLII, 425; im Ausz. Compt. rend. XXV, 308; Pharm. Centr. 1848, 10. — (2) Aus dessen Manuale eclettico dei rimedi nuovi, Bergamo 1846, in Ann. Ch. Pharm. LXV, 203.

Mannit. Regenwasser zum dicken Brei, Ablaufenlassen der Flüssigkeit und Auspressen, Lösen des rückständigen Mannits in der 6- bis 7fachen Menge heifsen Wassers, Behandeln mit Thierkohle und heifs Filtriren, Eindampfen und Krystallisirenlassen des Filtrats.

Reinsch (1) fand Mannit in reichlicher Menge in s. g. Honigthau auf Lindenblättern, in 100 Theilen dieser Flüssigkeit 53,5 Mannit, 16,0 Traubenzucker, 9,2 Gummi, 3,4 kleberartige Substanz, 0,6 gelblichen Extractivstoff, 15,0 Wasser, 1,0 unlösliche Bestandtheile (Verlust 1,3).

Stärkmehl. Den Stärkmehlgehalt mehrerer in Brittisch-Guiana wachsenden Pflanzen hat Shier (2) bestimmt; Beobachtungen über die Einwirkung von Aetzkali auf verschiedene Stärkmehlsorten (um durch die Consistenz, Farbe, Durchsichtigkeit u. s. w. der entstehenden Masse die Stärkmehlsorte unterscheiden zu lassen) hat Mayet (3) mitgetheilt.

Ueber Flechtenstärke vergl. bei *Cetraria islandica*.

Amidulin. Als Amidulin bezeichnet F. Schulze (4) eine Modification des Stärkmehls, welche den Uebergang von dem eigentlichen Stärkmehl zu dem Inulin oder dem Dextrin vermittle; es zeichne sich dadurch aus, dafs es in heifsem Wasser leicht und vollständig löslich sei, und werde dadurch dargestellt, dafs man eine Mischung von Schwefelsäure, Wasser und Stärkmehl koche, aber das Kochen sogleich nach erfolgter Auflösung des Stärkmehls unterbreche und die Säure noch heifs mit kohlens. Kalk neutralisire, wo sich das Amidulin nach einiger Zeit in Flocken abscheide. Seine Zusammensetzung wurde übereinstimmend mit der des Stärkmehls gefunden.

Inulin. Bouchardat (5) hat über das Inulin Folgendes mitgetheilt. Es drehe die Polarisationsebene nach links; unter dem Einflufs verdünnter Säuren werde die Drehung in

(1) Jahrb. pr. Pharm. XIV, 153. — (2) J. Pharm. Trans. VII, 590; Pharm. Centr. 1848, 495. — (3) J. pharm. [3] XI, 81; Pharm. Centr. 1847, 393. — (4) J. pr. Chem. XLIV, 178; Pharm. Centr. 1849, 29. — (5) Compt. rend. XXV, 274; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 782.

demselben Sinne stärker. Verdünnte Säuren verwandeln sowohl in der Kälte als in der Wärme das Inulin (ohne Entwickelung oder Absorption eines Gases) in eine neue Zuckerart, welche die Polarisationsebene wenigstens dreimal so stark nach links drehe als der (durch Fermente?) umgewandelte Rohrzucker; das Rotationsvermögen dieser Zuckerart nehme bei zunehmender Temperatur ab, aber nach einem andern Gesetz, als bei dem Rohrzucker. Ungewaschene Bierhefe versetze das Inulin in Gährung, gewaschene nicht, weil letzterer die Säure fehle, die zur Umwandlung des Inulins in Zucker nothwendig sei. Diastase verändere das Rotationsvermögen des Inulins nicht. Der Saft der Dahliaknollen enthalte nahe 12 pC. Inulin, welches auch bei Luftabschlufs sich in unlöslicheres Inulin verwandle; reines Wasser löse in der Kälte kaum 2 pC. Inulin. Inulin.

Riegel (1) fand in dem Niederschlag, welchen die Lösung des arabischen Gummis mit basischem essigs. Bleioxyd giebt, 37,9 bis 38,1 pC. Bleioxyd, Mulder's Angabe über die Zusammensetzung dieser Verbindung ($PbO, C_{12}H_{10}O_{10}$) ziemlich entsprechend, aber nicht dem von Péligot dafür gefundenen Resultate ($2 PbO, C_{12}H_9O_9$). Gummi.

Poumarède und Figuier (2) haben die Holzfaser verschiedener Pflanzen untersucht. Sie zertheilten das Holz mittelst einer Korkfeile in dünne Fasern, liefsen diese während 24 Stunden mit Seifensiederlauge in Berührung, wuschen sie mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und dann wieder mit Wasser, brachten sie dann mit vieler Kochsalzlösung während einiger Tage zusammen, und wuschen sie dann mit schwacher Kalilauge, mit verdünnter Salzsäure, mit Wasser, und nach dem Trocknen mit Alkohol und Aether. Als ein Kennzeichen der Reinheit der Holzfaser betrachten sie, dafs sie durch concentrirte Schwefelsäure nicht geschwärzt wird. Die so dargestellte, Holzfaser.

(1) Arch. Pharm. [2] LV, 155. — (2) Am S. 797 angef. Orte.

Holzfaser. bei 120° getrocknete, Holzfaser verschiedenen Ursprungs fanden sie zusammengesetzt:

	Pappel.			Buche.	Filtrirpapier.		Bambusrinde.	Baumwolle.		Flachs.	
Kohlenst.	43,53	43,79	44,82	43,85	43,87	43,84	43,61	43,46	43,10	43,92	43,33
Wasserst.	6,25	6,36	6,08	6,22	6,12	6,22	6,11	6,38	6,43	6,01	6,41
Sauerst.	50,22	49,85	49,60	49,93	50,01	49,94	50,28	50,16	50,45	50,07	50,26

Wird die Holzfaser während höchstens ½ Minute in concentrirte Schwefelsäure getaucht, dann mit vielem Wasser gewaschen, dann während einiger Augenblicke in Wasser getaucht, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, so entsteht eine membranartige Substanz, welche Poumarède und Figuier als *Papyrin* bezeichnen, und für welche sie gleiche Zusammensetzung wie für die Holzfaser fanden (43,3 bis 44,4 Kohlenstoff, 6,2 bis 6,3 Wasserstoff und 49,3 bis 50,4 Sauerstoff).

Ueber die Veränderung, welche Baumwollenfaser, Zucker, Mannit u. a. durch Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure erleiden, vergl. bei der technischen Chemie.

Ueber das Pektin und die damit zusammenhängenden Substanzen hat Fremy (1) eine umfassende Untersuchung veröffentlicht, als Theil einer gröfseren Arbeit über das Reifen der Früchte überhaupt.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 5; Ann. Ch. Pharm. LXVII, 257; J. pr. Chem. XLV, 385; im Ausz. Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 57; Pharm. Centr. 1849, 136. Frühere kürzere Angaben der Resultate finden sich Compt. rend. XXIV, 1046; J. pharm. [3] XII, 13; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 383; J. pr. Chem. XLII, 18; Pharm. Centr. 1847, 597. — Die der vollständigen Abhandlung Fremy's vorausgehenden Arbeiten über das Pektin mögen hier nur kurz und dem wesentlichsten Inhalt nach berührt werden. — Soubeiran (J. pharm. [3] XI, 417; J. pr. Chem. XLI, 309; Pharm. Centr. 1847, 513) schlofs aus seinen Versuchen, weil der Saft der Früchte vor der Reife kein Pektin in Auflösung enthalte, aber man aus dem Fleisch derselben durch Kochen mit angesäuertem Wasser Pektin ausziehen könne, und weil der Saft der reifen Frucht Pektin enthalte, und in dem Fleisch gleichfalls viel desselben enthalten sei, von welchem ein Theil durch angesäuertes Wasser schon in der Kälte, ein anderer erst bei dem Kochen sich ausziehen lasse, müsse man entweder annehmen, ein Theil des Pektins sei nicht ganz entwickelt

Als fast ständige Begleiterin der Cellulose findet sich in dem Pflanzengewebe und vorzugsweise in dem Mark unreifer Früchte und gewisser Wurzeln, wie Möhren, Rüben u. a., eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz, die Fremy *Pektose* nennt. Sie läfst sich ihrer Unlöslichkeit wegen nicht von der Cellulose unverändert abscheiden, auch zeigt die mikroscopische Untersuchung, in Folge der völligen Durchsichtigkeit beider, keine bestimmte Verschiedenheit. Die Pektose ist dadurch chemisch characterisirt und von der Cellulose wesentlich verschieden, dafs sie durch gleichzeitige Einwirkung von verdünnten Säuren (mit Ausnahme der Essigsäure) und einer höheren Tem- **Pektose.**

und löslich in der Frucht enthalten, oder, das Pektin sei darin in Verbindungen enthalten, welche durch Säuren zersetzt werden. Nach der ersteren Annahme finde ein allmäliger Uebergang von unlöslichem Zellgewebe zu löslichem Pektin statt, welcher entweder langsam durch die Reife, oder schnell und unvollkommen durch Kochen mit Wasser, oder vollständiger durch Mitwirkung von Säuren bewirkt werde. Nach der zweiten Annahme sei das Pektin in der Frucht an Kalk gebunden; man begreife nicht, weshalb die Säuren in den unreifen Früchten es aus dieser Verbindung nicht abscheiden, weshalb kochendes Wasser daraus Pektin aufnehme, und weshalb Säuren nur in der Hitze die Auflösung vollständig machen. — Baudrimont (J. pharm. [3] XII, 24; Pharm. Centr. 1847, 596) ist dagegen der Ansicht, das Pektin schlage in den Früchten den Kalk nur durch Flächenanziehung auf sich nieder, ohne mit ihm eine wirkliche chemische Verbindung einzugehen, welche Ansicht die so eben angegebenen Bedenken Soubeiran's gegen die oben als zweite bezeichnete Annahme hinwegräume. — Poumarède und Figuier (Compt. rend. XXIII, 918; XXV, 17; J. pharm. [3] XI, 458; XII, 81; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 387; J. pr. Chem. XLII, 25; Repert. Pharm. [2] XLVII, 344) sind gleichfalls der Ansicht, das Pektin wirke in den Pflanzen weniger durch chemische Verwandtschaft, als vielmehr absorbirend auf unorganische Substanzen ein; es könne im „normalen“ Zustand über 8 pC. unorganische Substanzen enthalten, welche in einem eigenthümlichen „physiologischen“ Zustand darin enthalten seien; es sei nichts anderes, als ein sehr fein vertheiltes Zellgewebe, und habe dieselbe Zusammensetzung wie die Holzfaser (welcher Behauptung indessen ihre eignen Versuche widersprechen); eine Pektinsäure existire nicht, sondern was man dafür halte, sei Pektin mit anhängender Salzsäure. — Fremy (J. pharm. [3] XII, 174; J. pr. Chem. XLII, 428) hat diese Ansichten beleuchtet.

peratur in Pectin übergeht, welche Eigenschaft der Cellulose bestimmt nicht zukömmt. In der Kälte findet diese Umwandlung der Pektose in Pektin selbst durch concentrirte Salzsäure nicht statt. Die Pektose verleiht den unreifen Früchten und Wurzeln ihre Härte; sie verursacht, durch ihre Verbindung mit Kalk, das Hartwerden derselben beim Kochen mit kalkhaltigem Wasser; sie geht endlich beim Kochen oder Reifwerden der Früchte in Pektin über.

Pektin. Das Pektin ist nach dem eben Erwähnten nur in den reifen Früchten fertig gebildet vorhanden, in denen es durch Einwirkung von Aepfel- und Citronensäure auf die Pektose entsteht. Prefst man aus dem Mark eines unreifen Apfels den Saft aus, so läfst sich darin keine Spur Pektin nachweisen; kocht man ihn aber einige Augenblicke mit dem Mark, so tritt das Pektin sogleich auf, indem die Flüssigkeit klebrig wird. Dasselbe ist aber, in dieser Weise erzeugt, sehr schwer rein darzustellen; fällt man es aus seiner wässerigen Lösung mittelst Alkohol, so enthält es oft Dextrin, äpfels. Kalk, eine eiweifsartige Substanz, eine Verbindung von Pektinsäure mit Ammoniaksalzen, und, wenn Schwefel- oder Oxalsäure bei seiner Bereitung angewendet waren, auch wirkliche Verbindungen des Pektins mit diesen Säuren. — Fremy hält defswegen folgende Methode für die einzige, welche das Pektin rein liefern kann. Man prefst das Mark ganz reifer Birnen kalt aus, entfernt aus dem filtrirten Saft den Kalk mittelst Oxalsäure, die eiweifsartige Substanz mittelst einer concentrirten Lösung von Gerbsäure. Aus der Flüssigkeit fällt man nun das Pektin mittelst Alkohol; es scheidet sich in langen Fäden ab, welche, nach dem Waschen mit Alkohol, in Wasser gelöst und von neuem mit Alkohol niedergeschlagen werden. Man wiederholt dies 3- bis 4mal, bis die Flüssigkeit frei von Zucker und Oxalsäure ist. Heifses Wasser mufs dabei vermieden werden. Ist das Pektin rein, so wird seine Auflösung so vollkommen durch Barytwasser gefällt, dafs das Filtrat keine Spur organischer Materie mehr enthält.

Das Pektin ist, so bereitet, löslich in Wasser, unkrystallisirbar; fällbar durch Alkohol als Gallerte aus verdünnter, als lange Fäden aus concentrirter Auflösung. Seine Lösung ist neutral. Von neutralem essigs. Bleioxyd wird es nur dann gefällt, wenn ihm, was gewöhnlich der Fall ist, Parapektin beigemengt ist; basisch essigs. Bleioxyd giebt damit einen reichlichen Niederschlag. Pektin.

Behandelt man es mit Alkalien oder alkalischen Erden, so entstehen sogleich pektins. Salze, aus welchen Säuren unlösliche Pektinsäure abscheiden. Unter dem Einflufs eines eigenthümlichen Ferments, der Pektase, geht es in eine gallertartige Säure, Pektosinsäure, über; Säuren verwandeln es in Metapektinsäure. Seine Zusammensetzung ist nach Fremy:

		berechnet	gefunden I	gefunden II	gefunden III
C_{64}	384	40,67	39,71	39,51	40,54
H_{48}	48	5,08	5,49	5,55	5,47
O_{64}	512	54,25	54,80	54,94	53,99
	944	100,00	100,00	100,00	100,00

Das nach anderen Methoden, besonders das aus Möhren mit verdünnter Säure bereitete Pektin bildet mit Wasser öfters eine Gallerte, während die Lösung des reinen Pektins gummiartig ist. In diesem Fall ist ihm eine Verbindung von Pektinsäure mit Ammoniaksalzen beigemengt, von der man es nicht trennen kann. Wir kommen bei der Pektinsäure darauf zurück.

Das Pektin verliert bei mehrstündigem Sieden der wässerigen Lösung theilweise seine gummiartige Beschaffenheit und verwandelt sich in *Parapektin*, das sich von dem Pektin in seinem Verhalten dadurch unterscheidet, dafs es von neutralem essigs. Bleioxyd gefällt wird. Bei 100° getrocknet hat es nach Fremy dieselbe Zusammensetzung wie das Pektin, bei 140° verliert es 2 Atome Wasser, die ganz oder theilweise durch Bleioxyd ersetzt werden können. Parapektin.

Metapektin. Behandelt man Parapektin mit verdünnten Säuren in der Siedehitze, so verwandelt es sich ziemlich schnell in *Metapektin*, das entschiedene saure Eigenschaften besitzt. Es röthet Lackmus, ist löslich in Wasser, unkrystallisirbar, unlöslich in Alkohol, und liefert in Berührung mit Basen pektins. Salze. Es fällt Chlorbarium, wodurch es von dem Pektin und Parapektin sich unterscheidet. Es ist isomer mit denselben und verliert wie das letztere bei 140° 2 At. Wasser, welche in seiner Blei- und Barytverbindung durch 2 At. dieser Oxyde ersetzt sind. Die Zusammensetzung des Metapektins ist :

	berechnet	gefunden		
		bei 140° getr.	in der Bleiverbindung	
			I	II
C_{64}	41,48	41,85	41,42	42,17
H_{46}	4,97	5,58	5,60	5,44
O_{62}	53,55	52,57	52,98	52,44
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Formel $C_{64}H_{46}O_{62}$, 2PbO verlangt 19,4 pC. Bleioxyd; gefunden wurden 19,6 und 20,9 pC. — Die Barytverbindung gab 14,0 und 15,0 pC. Baryt; die Rechnung nach der Formel $C_{64}H_{46}O_{62}$, 2BaO verlangt 14,1 pC. — Das Metapektin geht auch mit Säuren in Wasser lösliche, durch Alkohol fällbare Verbindungen ein.

Sowie in den Trauben das Ferment neben Zucker, in den bittern Mandeln die Synaptase neben Amygdalin, in der gekeimten Gerste die Diastase neben der Stärke sich vorfindet, so ist auch in allen pektosehaltigen Pflanzengeweben ein Körper vorhanden, der eine specielle Wirkung auf Pektose ausübt und in jeder Hinsicht mit der Diastase oder Synaptase vergleichbar ist; Fremy hat denselben defshalb *Pektase* genannt. Er ist das Ferment der Gallertsubstanzen, er bedingt die Umwandlung der Pektose in zwei in kaltem Wasser unlösliche gallertartige Säuren, in Pektosin- und in Pektinsäure. Diese Umwandlung, die Pektingährung, findet wie die Milchsäuregährung bei Luftabschlufs ohne Gasentwicklung und bei 30° statt. Die Pektase kommt im

Pflanzenorganismus im löslichen und im unlöslichen Zustande vor. Möhren und Runkelrüben enthalten sie in löslicher Form; ihr Saft ruft die Pektingährung hervor. Der Saft von Aepfeln und andern säuerlichen Früchten wirkt dagegen nicht auf Pektin; die Pektase ist in diesen Früchten unlöslich und bleibt bei dem unlöslichen Theil des Marks, denn bringt man das Mark unreifer Aepfel in eine Auflösung von Pektin, so wird sie in kurzer Zeit gallertartig, in Folge der Bildung obiger Säuren. Man kann die Pektase durch Fällung des Saftes frischer Möhren mit Alkohol darstellen. Sie wird dadurch unlöslich in Wasser, ohne ihre Wirksamkeit einzubüfsen, zersetzt sich aber im Wasser nach einigen Tagen unter Schimmelbildung und Verlust ihrer Eigenschaft als Pektinferment; dasselbe geschieht bei längerem Kochen.

Bringt man Pektase in eine Auflösung von Pektin, so entsteht, unter Gallertbildung, zuerst Pektosinsäure. Läfst man verdünnte Auflösungen von Kali, Natron, Ammoniak oder kohlens. Alkalien in der Kälte auf Pektin einwirken, so bilden sich pektosins. Salze. Diese Säure ist gallertartig, kaum löslich in kaltem, unlöslich in angesäuertem Wasser; die Auflösung in kochendem Wasser gelatinirt beim Erkalten. Kochendes Wasser, Pektase sowie überschüssige Alkalien verwandeln sie rasch in Pektinsäure. Ihre Zusammensetzung ist in 100 Th.: Pektosinsäure.

	im freien Zustand				im Bleisalz		
		berechnet	gefunden			berechnet	gefunden
C_{32}	192	41,48	41,08	C_{32}	192	43,14	42,91
H_{23}	23	4,97	5,25	H_{21}	21	4,71	5,18
O_{31}	248	53,55	53,67	O_{29}	232	52,15	51,91
	463				445		

Die Formel des Bleisalzes $C_{32}H_{21}O_{29}$, 2 PbO verlangt 33,4 pC. Oxyd, gefunden wurden 32,7 pC. — Der pektosins. Baryt ist $= C_{32}H_{21}O_{29}$, HO, 2 BaO; gefunden wurden 24,1 bis 24,7 pC. Baryt, die Formel verlangt 25,3 pC.

Die *Pektinsäure* entsteht nach Fremy, wenn man eine Auflösung von Pektin, in welcher Pektase suspendirt ist, einige Pektinsäure.

Pektinsäure. Zeit bei 30° sich selbst überläfst; das Pektin verwandelt sich zuerst in Pektosin- und dann in Pektinsäure. Verdünnte Lösungen von ätzenden und kohlens. Alkalien, Kalk-, Baryt- und Strontianwasser verwandeln das Pektin sogleich in pektins. Salze, aus welchen sich die Pektinsäure durch Säuren abscheiden läfst. — Die Pektinsäure ist unlöslich in kaltem, kaum löslich in kochendem Wasser; bei längerem Kochen geht sie in eine neue, in Wasser lösliche und zerfliefsliche Säure über. Nach der gewöhnlichen Methode bereitet ist die Pektinsäure, wie schon Mulder (1) vor Fremy beobachtet hat, stets mit einem stickstoffhaltigen Körper gemengt, welcher die Resultate der früheren Analysen unzuverlässig machte. Völlig rein und weifs erhält man sie nach Fremy, indem man gut gewaschenes Mark von Möhren mit schwach salzsäurehaltigem Wasser kocht, und die filtrirte Pektinauflösung mit einer genau getroffenen Menge von kohlens. Natron in der Siedhitze behandelt, wobei pektins. Natron entsteht, aus welchem mittelst Salzsäure die Pektinsäure abgeschieden und mit destillirtem Wasser gewaschen wird. Ueberschüssiges kohlens. Natron liefert Metapektinsäure, eine nicht zureichende Menge dagegen Pektosinsäure, welche beide in Wasser löslich sind.

Pektins. Salze von bestimmtem Oxydgehalt sind nur mit grofser Schwierigkeit darzustellen, da viele Salze, fast alle Ammoniaksalze mit organischen Säuren und namentlich die löslichen pektins. Salze, die Fähigkeit haben, beträchtliche Quantitäten von Pektinsäure aufzulösen. Pektins. Ammoniak mit überschüssiger Basis giebt mit Bleizuckerlösung Niederschläge, deren Oxydgehalt zwischen 34 und 60 pC. wechselt, je nach dem Ammoniakgehalt des pektins. Salzes. Ein Barytsalz von constanter Zusammensetzung erhielt Fremy durch Behandlung einer Pektinauflösung mit einem grofsen Ueberschufs von Barytwasser in der Kälte und bei Luftabschlufs. Es entsteht zuerst ein Niederschlag von pektosins. Baryt,

(1) Scheik. Onderzoek. III, 17; Berzelius' Jahresber. XXVI, 611.

welcher bald in pektins. übergeht; er wird schnell gewaschen Pektinsäure.
und zuerst im leeren Raum, dann bei 120° getrocknet. Die Zusammensetzung der Pektinsäure wurde gefunden:

	Wasserhaltig					im Blei- und Barytsalz			
	berechnet		gefunden					berechn.	gefunden
C_{32}	192	42,29	41,35	41,55	41,30	C_{32}	192	44,03	43,91
H_{22}	22	4,84	4,56	4,75	5,02	H_{20}	20	4,58	4,87
O_{30}	240	52,87	54,09	53,70	53,68	O_{28}	224	51,39	51,22
	454	100,00	100,00	100,00			436	100,00	100,00

Für das Blei- und Barytsalz nimmt Fremy die Formel $C_{32}H_{20}O_{28}$, 2 MeO an. Die Analyse der Bleiverbindung gab 35,0, 33,1 und 32,7 (berechnet 33,8) pC. Bleioxyd; die der Barytverbindung 26,8, 26,4, 25,7 und 25,3 (berechnet 26,0) pC. Baryt. — Fremy giebt an, mit nach verschiedenen Methoden und aus Möhren, Rüben, Aepfeln, Birnen und Stachelbeeren bereiteter Pektinsäure stets gleiche Resultate erhalten zu haben.

Das schon oben erwähnte Verhalten der Pektinsäure gegen Salze erklärt Fremy in folgender Weise. — Bringt man in eine Flüssigkeit, in welcher Pektinsäure suspendirt ist, eine kleine Menge eines alkalischen Salzes und namentlich eines Ammoniaksalzes von Citronen-, Aepfel- oder Oxalsäure, so löst sich die Pektinsäure beim Erwärmen sogleich auf, indem mit dem Pektin leicht zu verwechselnde wirkliche Doppelsalze sich bilden, die bei einem Ueberschufs des Salzes in Wasser löslich sind, ihre Löslichkeit aber durch wiederholte Fällung mittelst Alkohol verlieren. Diese reagiren sauer, lösen sich in siedendem Wasser, und gelatiniren beim Erkalten. Sie können sich bei der Bereitung des Pektins bilden und ihm dann die Fähigkeit zu gelatiniren geben. Das gut ausgewaschene Mark von Möhren enthält nämlich Cellulose, Pektose, pektins. Kalk und andere Kalksalze, namentlich aber phosphors. Kalk und phosphors. Magnesia-Ammoniak. Die zur Darstellung des Pektins angewendete Säure zerlegt den pektins. Kalk, scheidet Pektinsäure ab, und bildet aufserdem bei der Zersetzung der Kalk- und Magnesiasalze Ammoniak-

verbindungen, welche die Auflösung der Pektinsäure bedingen, wodurch also, neben dem Pektin, gelatinirende Substanzen in die Flüssigkeit übergehen. Man vermeidet die Bildung dieser Doppelsalze, wenn man das Mark 24 Stunden mit kaltem Wasser digerirt, das stark mit Salzsäure angesäuert ist; die Kalk- und Magnesiasalze lösen sich dabei auf, während die Pektose keine merkliche Veränderung erleidet. Wascht man dann das Mark mit reinem Wasser und kocht es mit schwach angesäuertem, so erhält man reines Pektin.

Parapektinsäure.

Durch längeres Kochen von Pektinsäure mit Wasser entsteht *Parapektinsäure*; auch die pektins. Salze gehen langsam bei 150°, oder wenn man sie mehrere Stunden mit Wasser kocht, in parapektins. Salze über. Die Parapektinsäure ist nicht krystallisirbar, reagirt entschieden sauer und bildet mit Alkalien lösliche Salze; von überschüssigem Barytwasser wird sie gefällt. Sie wurde nur im Bleisalz analysirt (wir theilen nur je Eine von den Analysen mit).

I. Im Bleisalz bei 110° getr.				II. Im Bleisalz bei 150° getr.			
		berechnet	gefunden			berechnet	gefunden
C_{24}	144	41,76	41,79	C_{24}	144	44,04	44,40
H_{17}	17	4,93	4,93	H_{15}	15	4,58	4,88
O_{23}	184	53,31	53,28	O_{21}	168	51,38	50,72
	345	100,00	100,00		327	100,00	100,00

Das parapektins. Beioxyd ist bei 110° = $C_{24}H_{15}O_{21}$, 2 PbO, 2 HO, bei 150° = $C_{24}H_{15}O_{21}$, 2 PbO; gefunden wurden in letzterem 40,0,40,7 und 41,3 (berechnet 40,5) pC. Bleioxyd. — Das bei 150° getrocknete Kalisalz, durch Neutralisiren der Säure mit Kali und Fällen mit Alkohol erhalten, gab 23 pC. Kali; die Formel $C_{24}H_{15}O_{21}$, 2 KO verlangt 22,3 pC.

Metapektinsäure.

Die *Metapektinsäure* entsteht bei mehrtägigem Stehen einer Pektinlösung, bei Einwirkung starker Säuren auf Pektin oder überschüssiger Alkalien auf Pektin, Pektosin- und Pektinsäure. Letztere löst sich bei 2- bis 3monatlichem Stehen in Wasser auf, unter Verwandlung in Metapektinsäure (bleibt ein Rückstand, so ist dies eiweifsartige

Substanz, die fast stets beigemengt ist); verdünnte Säuren oder Wärme bewirken die Umsetzung schon in 36 Stunden. Parapektinsäure verwandelt sich in wässeriger Lösung schnell in Metapektinsäure. Metapektinsäure.

Die Metapektinsäure ist löslich in Wasser, unkrystallisirbar, und bildet mit allen Basen lösliche Salze; sie wird nur von basisch-essigs. Bleioxyd gefällt. Ihre Auflösung schimmelt leicht; bei langem Kochen liefert sie Essigsäure unter Absatz einer schwarzen, ulminsäureähnlichen Substanz. Para- und Metapektinsäure zerlegen in der Siedehitze (wie Zucker) weins. Kupferoxydkali, ohne dafs sie auf das polarisirte Licht eine Wirkung äufsern, mit Hefe in Gährung gerathen oder überhaupt Zucker enthalten. Die Metapektinsäure hat in dem bei 160° getrockneten Bleisalz die Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden		
C_8	48	44,04	43,77	43,00	43,77
H_5	5	4,58	4,38	4,98	4,38
O_7	56	51,38	51,85	52,02	51,85

Sie hat demnach dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Parapektinsäure, aber ein dreimal kleineres Atomgewicht. Durch Fällung mit Bleiessig entstehen Verbindungen von der Formel $C_8H_5O_7$, 2 PbO (67,2 pC. Bleioxyd) oder $C_8H_5O_7$, 3 PbO (75,4 pC.); Fremy erhielt 67,5 bis 68,8 und 73,4 bis 74,2 pC. Bleioxyd.

Die Metapektinsäure zeigt, in ihrer Zusammensetzung, zur Aepfelsäure eine ähnliche Beziehung, wie wir sie schon für mehrere andere Säuren, z. B. Chelidon- und Meconsäure, kennen.

Metapektinsäure	$C_8H_5O_7$	Chelidonsäure	$C_{14}H_5O_{12}$
wasserfreie Aepfels.	$C_8H_4O_8$	Meconsäure	$C_{14}H_4O_{14}$

Erhitzt man Pektin oder einen seiner Abkömmlinge auf 200°, so entwickelt sich Wasser und Kohlensäure, während eine schwarze, in Wasser unlösliche Säure zurückbleibt, die Fremy *Pyropektinsäure* nennt. Sie löst sich in alkalischen Flüssigkeiten und bildet braune, unkrystallisirbare Salze. Für ihre Zusammensetzung wurde gefunden: Pyropektinsäure.

Pyropektinsäure.

		berechnet	gefunden
C_{14}	84	50,96	51,32
H_9	9	5,46	5,33
O_9	72	43,58	43,35
	165	100,00	100,00

Das Atomgewicht der Säure wurde nicht bestimmt; ihre Bildung erklärt sich aus der Gleichung :

$$2\ (C_8H_5O_7) = C_{14}H_9O_9 + HO + 2\ CO_2.$$

Allgemeines über die Pektinkörper.

Fremy giebt folgende Zusammenstellung der von ihm untersuchten Pektinkörper und ihrer Bleiverbindungen :

	Formel	Bleiverbindung	PbO in 100Th.
Pektose	—	—	—
Pektin	$C_{64}H_{40}O_{56}$, 8 HO	—	—
Parapektin	$C_{64}H_{40}O_{56}$, 8 HO	$C_{64}H_{40}O_{56}$,7HO,PbO	10,6
Metapektin	$C_{64}H_{40}O_{56}$, 8 HO	$C_{64}H_{40}O_{56}$,6HO,2PbO	19,4
Pektosinsäure	$C_{32}H_{20}O_{28}$, 3 HO	$C_{32}H_{20}O_{28}$,HO,2PbO	33,4
Pektinsäure	$C_{32}H_{20}O_{28}$, 2 HO	$C_{32}H_{20}O_{28}$, 2PbO	33,8
Parapektinsäure	$C_{24}H_{15}O_{21}$, 2 HO	$C_{24}H_{15}O_{21}$, 2PbO	40,5
Metapektinsäure	$C_8H_5O_7$, 2 HO	$C_8H_5O_7$, 2 PbO	67,2

Alle von dem Pektin abstammenden Körper besitzen saure Eigenschaften, die in dem Maſse mehr hervortreten, als das Atomgewicht abnimmt; die Reihe beginnt mit dem neutralen Pektin und endigt mit einer starken Säure. Alle Glieder der Reihe sind isomer oder nur durch die Elemente des Wassers von einander unterschieden; sie gehen in dieser Hinsicht parallel mit der Stärke und der Holzfaser, die bei ihren Umsetzungen, durch Fermente namentlich, eine Reihe isomerer Zustände durchlaufen und endlich die mit der Stärke ebenfalls isomere Milchsäure erzeugen.

Man sieht leicht bei näherer Prüfung von Fremy's schöner Arbeit, daſs ihn die Vorstellung von den obigen, der Wahrheit gewiſs sehr nahe stehenden, Beziehungen der Pektinkörper unter sich bei der Interpretation seiner analytischen Resultate mehr geleitet hat, als es bei chemischen Untersuchungen anderer Art zulässig erscheinen mag; er bemerkt aber mit Recht, daſs die Analyse unkrystallisirbarer, durch Einwirkung von Basen, Säuren und selbst von Wasser so leicht in einander übergehender Körper

Schwierigkeiten darbietet, welche die erhaltenen Differenzen der Versuchsresultate und der Theorie wohl entschuldigen. Allgemeines über die Pektinkörper.

Fremy spricht sich entschieden gegen die Ansicht aus, dafs das Pektin mit der Holzfaser isomer sei; die Fähigkeit des Pektins, bei Gegenwart von Pektose in verschlossenen Gefäfsen alle Phasen der Pektinkörper bis zur Metapektinsäure und ohne Bildung anderer Producte zu durchlaufen, zeigt mit Bestimmtheit, dafs nur und allein das Wasser oder seine Elemente, und nicht auch Sauerstoff, bei diesen Umsetzungen thätig ist, wie dies nach Chodnew's Untersuchung stattfinden müfste. Eine Zuckerbildung aus Pektin konnte Fremy auf keine Weise beobachten; er schreibt sie, wenn sie in der That stattfand, der Gegenwart von Stärkmehl zu, das sich öfters in unreinem Pektin finde.

Die Umsetzungen, welche die Pektinkörper beim Reifen der Früchte erleiden, sind nach Fremy genau dieselben, welche nach seiner Untersuchung durch Säuren, Wasser, Alkalien oder Pektase hervorgebracht werden. Die unreifen Früchte enthalten kein Pektin, wohl aber Pektose; letztere geht, indem die Frucht nach und nach ihre Härte verliert, in Folge der Einwirkung der vorhandenen Säuren in Pektin und Parapektin über; ist die Frucht überreif, so sind auch diese beiden verschwunden, sie haben sich unter Mitwirkung der Pektase umgesetzt in Metapektinsäure, die sich mit Kali oder Kalk verbindet. Auch die Rüben- und Rohrzucker-Melassen enthalten Metapektinsäure. Die Metapektinsäure bewirkt endlich, wie andere organische Säuren, die Umwandlung der Stärke in Zucker. — Beim Kochen der Früchte geht die Pektinbildung vor sich wie beim Reifen; die Gegenwart von Säuren ist dazu eine Bedingung; die Gallertbildung, die nach einiger Zeit stattfindet, beruht auf dem Uebergang des Pektins in Pektin- oder Pektosinsäure vermittelst der Pectase, oder auch auf der Auflösung der Pektinsäure in den Salzen mit organischer Säure, die Reifen der Früchte.

in den Früchten enthalten sind. Der Saft der Stachelbeeren gelatinirt öfters rasch, wenn man ihn mit dem Saft von Himbeeren mischt; letzterer ist reich an Pektase, welche das Pektin des ersteren in gallertartige Pektosinsäure verwandelt.

Humusartige Substanz. In einer schwarzen humusartigen Substanz, welche nach einem Erdstofs auf dem Wasser des schottischen Sees Loch Dochart schwamm, und wahrscheinlich vermoderter Torf war, fand Gregory (1) 76,7 pC. Kohlenstoff, 4,7 Wasserstoff und 18,6 Sauerstoff, eine ganz unbedeutende Menge Asche und nur Spuren von Stickstoff.

Eigenthümliche Pflanzenstoffe. Lebourdais (2) schlägt in einer Abhandlung über die eigenthümlichen Bestandtheile (*principes immédiats*) der Pflanzen vor, die schon von anderen Chemikern (Warington, Weppen u. A.) beobachtete Eigenschaft der thierischen Kohle, Bitterstoffe u. a. ihren Lösungen zu entziehen, zur Gewinnung derselben zu benützen. Man soll den wässerigen Auszug der Pflanze geradezu mit Beinschwarz, dem man durch Behandlung mit Salzsäure alle Salze entzogen hat, so lange kochen, bis die Flüssigkeit farblos und nicht mehr bitter ist, dasselbe dann mit Wasser auswaschen und nach dem Trocknen mit kochendem Alkohol ausziehen. Der Alkohol entzieht der Kohle den Bitterstoff oder die organische Base wieder; nach seiner Verdunstung hinterbleiben sie im reinen Zustande. Man kann den wässerigen Pflanzenauszug vor der Behandlung mit Kohle auch durch Fällung mit Bleisalzen von den dadurch fällbaren Materien befreien.

Lebourdais giebt an, in dieser Weise farbloses, syrupartiges Ilicin, Scillitin, Arnicin und Colocynthin, einige andere wie Digitalin, Columbin u. a. im krystallisirten Zu-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 365. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 58; J. chim. méd. [3] V, 4; J. pr. Chem. XLV, 363; Ann. Ch. Pharm. LXVII, 251; Pharm. Centr. 1848, 762.

stande erhalten zu haben. — Wenn auch seine Versuche, wie aus ihrer Beschreibung hervorzugehen scheint, nicht mit der Umsicht angestellt sind, dafs sie völliges Vertrauen verdienen, so zeigen sie doch, dafs man diesem Verhalten der Thierkohle bei ihrer Anwendung als Entfärbungsmittel mehr Rechnung zu tragen hat, als dies bis jetzt geschehen ist.

Baumert (1) hat das Gentianin einer neuen Untersuchung unterworfen. Für die Reindarstellung desselben suchte er seine Eigenschaft, nicht durch einfach-essigs., sondern nur durch basisch-essigs. Bleioxyd gefällt zu werden, zu benutzen, aber ohne genügenden Erfolg, so dafs er zu dem von Leconte (2) angegebenen Verfahren zurückkehrte. 20 Pfund trockner Enzianwurzel gaben kaum Eine Drachme reinen Gentianins. Das von allem Bitterstoff befreite (in feinen hellgelben Nadeln krystallisirende) Gentianin fand er geschmacklos; es löst sich bei 16° in dem 3630fachen Gewicht Wasser, leichter in Aether, am leichtesten in kochendem Alkohol; in Alkalien löst es sich leicht mit goldgelber Färbung. Auf 200° erhitzt wird es glanzlos und bräunlich, ohne dafs es indefs Wasser verlöre; zwischen 300 und 400° sublimirt es theilweise, während das Meiste verkohlt zurückbleibt. Die Zusammensetzung wurde der Formel $C_{14}H_5O_5$ entsprechend gefunden. — Seine Verbindungen mit Natron krystallisiren in goldgelben Nadeln mit oder ohne Krystallwasser (im ersteren Falle verwittern sie an der Luft; das Krystallwasser entweicht bei 100°); sie reagiren alkalisch und werden leicht durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, und auch durch vieles Wasser oder andauernde Einwirkung von Alkohol zerlegt. NaO, 3 $C_{14}H_5O_5$ krystallisirte aus einer Lösung, welche durch Kochen von Gentianin mit kohlens. Natron in 90procentigem Alkohol, bis sich nichts mehr löste, bereitet war. Gentianin.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXII, 106; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 549; Repert. Pharm. [2] XLVII, 225; J. pharm. [3] XIII, 51. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXIII, 370; Berzelius' Jahresber. XVIII, 392.

Gentianin. Durch Auflösen der vorigen Verbindung in Alkohol, Zusatz einer wässerigen Lösung von kohlens. Natron, so dafs sich kein Gentianin abschied, Abdampfen, Ausziehen mit kochendem absolutem Alkohol und Krystallisirenlassen wurde NaO, $2\,C_{14}H_5O_5 + 8\,HO$ dargestellt; dieselbe Verbindung wurde erhalten durch Lösen des Gentianins in Aetznatronlauge, Abdampfen und Ausziehen des Rückstands mit absolutem Alkohol. Durch Mischung einer alkoholischen Gentianinlösung mit einer wässerigen Lösung von kohlens. Natron, so dafs kein Gentianin ausgeschieden wurde, Abdampfen und Ausziehen des Rückstands mit Alkohol wurden Krystalle von NaO, $6\,C_{14}H_5O_5 + HO$ erhalten. — Die Kaliverbindungen stimmen in ihren allgemeinen Eigenschaften mit den Natronverbindungen überein. Bei ganz entsprechendem Verfahren, wie bei der zuletzt erwähnten Natronverbindung, wurde KO, $4\,C_{14}H_5O_5 + 3\,HO$ erhalten. Nach dem Kochen von Aetzkali und Gentianin mit 90procentigem Alkohol krystallisirte aus der erkaltenden filtrirten Flüssigkeit eine Verbindung 2 KO, $5\,C_{14}H_5O_5 + 16\,HO$, und aus der Mutterlauge KO, $2\,C_{14}H_5O_5 + 5\,HO$. — Eine alkoholische Gentianinlösung giebt mit Barytwasser einen orangefarbigen, flockigen Niederschlag, welcher im feuchten Zustand die Kohlensäure der Luft begierig anzieht; schnell ausgewaschen und im luftleeren Raum über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet zeigte er die Zusammensetzung BaO, $C_{14}H_5O_5$. — Einfach-essigs. Bleioxyd fällt die alkoholische Lösung von Gentianin nicht, aber auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak oder durch Fällung mit basisch-essigs. Bleioxyd wird ein orangefarbiger, flockiger Niederschlag erhalten, welcher je nach dem Verfahren und der Quantität der angewendeten Substanzen wechselnde Zusammensetzung hat; eine Verbindung 2 PbO, $C_{14}H_5O_5$ wurde erhalten durch Fällung einer mit wenig Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung von Gentianin durch einfach-essigs. Bleioxyd, so dafs noch Gentianin in Lösung blieb. — Mit wasserfreier Schwefelsäure giebt das Gentianin (wenn

Erhitzung möglichst vermieden wird) eine olivengrüne Flüssigkeit, aus welcher das Gentianin durch kohlens. Baryt wieder ausgeschieden werden kann; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und kann durch Wasser wieder unverändert gefällt werden; verdünnte Schwefelsäure verändert es auch bei langem Kochen nicht. — Salpetersäure von 1,43 spec. Gew. löst es mit dunkelgrüner Farbe, und bei Zusatz von Wasser (er mufs allmälig und unter Umrühren geschehen, wenn die Verbindung rein erhalten werden soll) scheidet sich *Nitrogentianin* als ein grünes Pulver ab, im luftleeren Raum getrocknet $C_{14}H_4(NO_4)O_5 + HO$ (das Wasser entweicht bei 100°). Das Nitrogentianin wird durch Ammoniak kirschroth gefärbt; 1 Aequiv. des ersteren absorbirt 2 Aequiv. Ammoniakgas. — Verdünntere Salpetersäure löst das Gentianin mit gelber Farbe, und Zusatz von Wasser fällt es wieder. — Rauchende Salpetersäure wirkt auf das Gentianin heftig ein; wird dabei Erhitzung möglichst vermieden und das Gentianin nur allmälig zugesetzt, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, aus welcher Wasser ein hellgelbes Pulver niederschlägt; dieses besteht aus mikroscopischen Prismen und amorphen Theilen, welche letztere durch längeres Auswaschen mit kaltem Wasser entfernt werden können; bei zwei verschiedenen Darstellungen wurden in diesem (bei 100° getrockneten) Präparat 42,7 und 41,5 pC. Kohlenstoff, 2,4 und 1,8 Wasserstoff gefunden. — Durch Einleiten von Chlorgas in eine alkoholische Lösung von Gentianin entstehen zuletzt hellgelbe, chlorhaltige Flocken. — Die Destillation des Gentianins mit chroms. Kali und Schwefelsäure giebt neben vieler Kohlensäure ein schwach saures Destillat, in welchem sich Ameisensäure, aber nur zweifelhaft Essigsäure, nachweisen liefs. Baumert ist der Ansicht, dafs das Gentianin am passendsten bei den Farbestoffen seine Stelle finde, wenn ihm auch einige den Farbstoffen sonst zukommende Eigenschaften (leichte Oxydirbarkeit, Verhalten gegen Chlor u. a.) abgehen.

Gentianin.

Santonin.

Das Santonin (1), welches früher namentlich von Trommsdorff d. j. (2) untersucht worden war, ist aufs Neue von Heldt (3) untersucht worden. — Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in perlmutterglänzenden Prismen des rhombischen Systems, aus der ätherischen Lösung in rhombischen Tafeln. Für das krystallisirte Santonin wurde die Zusammensetzung der Formel $C_{30}H_{18}O_6$ entsprechend gefunden, d. h. demselben atomistischen Verhältnifs, welches Liebig, Ettling und Laubenheimer für das geschmolzene Santonin gefunden hatten (C_5H_3O); dieselbe Zusammensetzung hatte auch das durch Kochen mit wässerigem Kali gelöste und auf Zusatz von Essigsäure wieder langsam ausgeschiedene Santonin. Das letztere zeigt die Eigenthümlichkeit, dafs es nach dem Schmelzen eine amorphe, gummiartige Masse giebt, welche auf 40 bis 50° erwärmt, oder sogleich unter dem Einflufs von Alkohol- oder Aetherdämpfen, in den krystallinichen Zustand übergeht. Unter dem Einflufs des Lichts färben sich die Santoninkrystalle gelb und zerspringen; Heldt hat die Lage der Flächen, nach welchen dies Zerspringen stattfindet (sie sind keine Ebenen) untersucht, übrigens aber die Zusammensetzung des so veränderten Santonins mit der des krystallisirten übereinstimmend gefunden.

Die Verbindungen des Santonins mit Basen werden schon bei dem Kochen ihrer Auflösungen, unter Abscheidung von Santonin, zersetzt; sie werden weder durch das Sonnenlicht noch durch die Kohlensäure der Luft verändert. Die löslichen Verbindungen werden dargestellt durch Digestion der Basen oder ihrer kohlens. Salze mit

(1) Cerutti erhielt aus 2 Pfund (Med. Gew.) Wurmsamen ½ Unze Santonin (Arch. Pharm. [2] LII, 148). — Eine Verunreinigung von käuflichem Santonin mit Strychnin hat Walz beobachtet (Jahrb. pr. Pharm. XV, 96). — (2) Ann. Ch. Pharm. XI, 190; Berzelius' Jahresber. XV, 329. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 10; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 855; J. pr. Chem. XLIII, 186; Chem. Gaz. 1848, 53; J. pharm. [3] XIII, 65.

einer Lösung von Santonin in Weingeist, die schwer löslichen durch Fällung des Santonin-Kalis oder Santonin-Natrons mit einem Salz der Basis. Bei der Digestion der Basen mit Weingeist und Santonin nimmt die Flüssigkeit eine carminrothe Farbe an, welche nach einiger Zeit wieder verschwindet; ohne Gegenwart von Weingeist zeigt sich diese Färbung nicht. Bei dem Erhitzen der trocknen Basen mit Santonin bis zum Schmelzpunkt des letztern zeigt sich gleichfalls die carminrothe Färbung; die auf trocknem Weg dargestellte (rothe) Verbindung des Santonins mit Kali oder Natron wird auf Wasserzusatz nach einiger Zeit weifs; Heldt glaubt, dafs die rothe Färbung immer auf Bildung einer wasserfreien Santoninverbindung beruhe. — Santonin-Natron wird dargestellt durch Digestion von kohlens. Natron mit einer weingeistigen Lösung von Santonin bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, Abdampfen der Flüssigkeit bei 30°, Ausziehen des Rückstands mit absolutem Alkohol und Abdampfen des Filtrats; so erhalten bildet es feine verfilzte Nadeln, deren Lösung in möglichst wenig Wasser bei freiwilliger Verdunstung ziemlich grofse wasserhelle rhombische Krystalle giebt ($\infty P . \infty \breve{P}\infty . \breve{P}\infty$; $\infty P : \infty P = 141°$ etwa; $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 102°$ etwa), mit der Zusammensetzung $NaO, C_{30}H_{18}O_6 + 8\ HO$ (7 HO entweichen bei 100°; bei höherer Temperatur entweicht auch das letzte Atom Wasser, und es bildet sich eine carminrothe Verbindung, welche mit Begierde Feuchtigkeit anzieht und durch Wasseraufnahme wieder weifs wird). — Santonin-Kali, in derselben Weise dargestellt, konnte nur als gummiartige Masse, nicht krystallisirt, erhalten werden. — Mit Ammoniak läfst sich das Santonin weder auf trocknem noch auf nassem Wege vereinigen. — Durch Digestion von Kalkhydrat mit einer alkoholischen Santoninlösung bis zum Verschwinden der rothen Farbe der Flüssigkeit, Filtriren, Abdampfen des Filtrats bei 30°, Ausziehen des Rückstands mit Wasser von 30°, und Verdampfen der Lösung bei derselben Tem-

Santonin. peratur wird der Santonin-Kalk als weifse seidenglänzende Masse erhalten, bei 100° getrocknet CaO, $C_{30}H_{18}O_6 + HO$. — Santonin-Baryt, auf dieselbe Art dargestellt, ist bei 100° getrocknet BaO, $C_{30}H_{18}O_6 + 2\,HO$. — Durch Fällung einer Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd mit Santonin wurde ein weifser Niederschlag erhalten, welcher bei 120° getrocknet einen der Formel PbO, $C_{30}H_{18}O_6$ entsprechenden Gehalt an Bleioxyd zeigte; durch Mischen einer siedenden alkoholischen Lösung von Santonin mit einer heifsen wässerigen Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd, Filtriren, und längeres Erhalten des Filtrats bei 30 bis 40° wurde eine Bleioxydverbindung erhalten, welche sich in warzenförmig gruppirten Nadeln abschied und 33,6 bis 33,8 pC. Bleioxyd enthielt.

In Wasser suspendirte Santoninkrystalle werden durch die Einwirkung von Chlorgas mit einer undurchsichtigen weifsen Kruste überzogen. In einer heifsen alkoholischen Lösung von Santonin bewirkt Chlor die Bildung einer gelbrothen, öligen Materie, welche nach dem Verdunsten des Alkohols und erkaltet ein gelbrothes Harz darstellt. Schmelzendes Santonin bildet mit Chlorgas Chlorwasserstoff und ein braunes Harz. Wird Santonin in Salzsäure unter Zusatz von wenig Weingeist in der Wärme gelöst, und die warme Flüssigkeit mit kleinen Krystallen von chlors. Kali unter stetem Umrühren versetzt, so scheidet sich eine weifse unkrystallinische Masse aus, die mit kaltem Wasser ausgewaschen und in absolutem Alkohol gelöst bei freiwilliger Verdunstung (Anwendung von Wärme veranlafst die Bildung eines orangerothen Harzes) weifse, glänzende, zarte Prismen giebt, bei 100° getrocknet $C_{30}H_{16}Cl_2O_6$; diese Verbindung ist schmelzbar; sie giebt bei der Digestion mit Kali und Weingeist eine orangerothe Auflösung, aus welcher nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure und Abdampfen Weingeist ein orangerothes Harz auszieht; sie wird im Sonnenlicht roth und dann dunkelbraun, selbst wenn sie sich in Wasserstoffgas befindet. — Jod verändert das in

alkoholischer Lösung befindliche Santonin in der Wärme nicht; bei dem Erhitzen von trocknem Jod und Santonin bis zum Schmelzen des letztern entweicht Jodwasserstoff, und es bleibt eine dunkelgefärbte Masse, welche mit Weingeist eine kirschrothe, auf Zusatz von Alkalien hellgrün werdende Lösung giebt. — Trockenes Santonin wird durch Brom unter Abscheidung von Kohle und Bromwasserstoff zersetzt; mit Wasser übergossenes oder in heifsem Alkohol gelöstes Santonin wird durch Brom zu einem orangerothen Harz. Setzt man Brom tropfenweise und unter Abkühlung zu einer sehr verdünnten alkoholischen Santoninlösung und läfst die Flüssigkeit freiwillig verdunsten, so scheiden sich kleine, weifse, wawellitartig verwachsene Prismen einer Bromverbindung ab, welche unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol und Aether und schmelzbar ist, und am Sonnenlicht (unter Abscheidung von Bromwasserstoff) feuergelb und dann roth wird. — Santonin bildet bei längerer Digestion mit concentrirter Salzsäure gelbe, ölige, zu einem rothbraunen Harz erstarrende Tropfen, ohne dafs eine gleichzeitige Bildung von Zucker nachzuweisen wäre; Schwefelsäure oder Phosphorsäure bildet mit Santonin gleichfalls eine harzartige Substanz. Das Endproduct der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Santonin ist eine Säure, welche die Reactionen der Bernsteinsäure zeigt; zugleich bildet sich Blausäure. — Bei dem Erhitzen von Bleihyperoxyd mit Santonin bis zum Schmelzen des letztern tritt plötzlich eine heftige, von Licht- und Wärmeentwickelung begleitete Reaction ein, wobei ein gelber, stechend riechender Dampf überdestillirt, der sich zu einem Gemenge von einem orangerothen Harz und Santonin condensirt. Santonin.

Heldt zählt das Santonin zu den Harzen, und entwickelt über die Entstehung der letztern im Allgemeinen Ansichten, über welche oben (S. 738) berichtet worden ist.

Mittheilungen über eine eigenthümliche Substanz in der Buchenrinde (von *Fagus sylvatica*) hat Lepage (1) gemacht; über eine solche in dem frischen Kraut der *Oenanthe fistulosa* Gerding (2). Beider Angaben bieten über die chemische Natur der von ihnen untersuchten Stoffe zu wenig Aufschlufs, als dafs sich ein bestimmter Bericht darüber geben liefse.

Asparagin. Piria hat seine Untersuchungen über Asparagin, von welchen früher bereits (3) Einzelnes bekannt geworden war, vollständiger mitgetheilt (4). — Er liefs 10 Kilogr. Wicken an einem dunklen Orte keimen, schnitt die Pflanzen ab, als sie eine Höhe von 60 Centim. erreicht hatten, dampfte den ausgeprefsten Saft ein, filtrirte die Flüssigkeit von dem sich ausscheidenden Albumin ab, reinigte das aus dem concentrirten Filtrat krystallisirende Asparagin durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle, und erhielt so 150 Grm. reines Asparagin. Aus grünen Wickenpflanzen, welche am Licht wuchsen, erhielt er eine eben so grofse Menge Asparagin. In den Wickensamen selbst konnte er keine Spur davon auffinden; bei der Untersuchung von Wicken im Beginn der Blüthe und während der Fruchtbildung erhielt er einmal eine unwägbare Menge Asparagin, ein andermal nichts von demselben. — Für das krystallisirte Asparagin fand er die Zusammensetzung $C_8H_{10}N_2O_8$ bestätigt, aber er entdeckte auch noch, dafs aufser den 2 At. Wasser, welche durch Trocknen bei 120° daraus entfernt werden können, ein drittes At. Wasser darin enthalten ist, welches durch Basen ersetzt werden kann. Das Asparagin ist nach ihm eine hinlänglich starke Säure, um Lackmus zu röthen und Essigsäure aus ihrer

(1) J. chim. méd. [3] III, 513; J. pharm. [3] XII, 181; Pharm. Centr. 1847, 846. — (2) J. pr. Chem. XLIV, 175; Pharm. Centr. 1849, 43. — (3) Compt. rend. 16. Septbr. 1844; Berzelius' Jahresber. XXV, 714; XXVI, 708. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXII, 160; J. pr. Chem. XLIV, 71; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 343; Pharm. Centr. 1848, 160.

Verbindung mit Kupferoxyd auszutreiben. Eine Verbindung von Asparagin mit Kupferoxyd wird erhalten, wenn man beide Körper mit einer geringen Menge Wasser erhitzt, oder wenn man eine warm gesättigte Lösung von Asparagin in eine ebenfalls warme und concentrirte Lösung von essigs. Bleioxyd giefst. In beiden Fällen setzt sich ein schön ultramarinblauer Niederschlag, $CuO, C_8H_7N_2O_5$, ab, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem wenig löslich, in Säuren und in Ammoniak leicht löslich ist, bei 120° kein Wasser verliert und bei stärkerer Erhitzung unter Ammoniakentwickelung zersetzt wird; durch Zersetzung dieser Verbindung mit Schwefelwasserstoff kann aus ihr wieder Asparagin im krystallisirten Zustande erhalten werden. — Eine Lösung von reinem Asparagin verändert sich bei längerem Stehen nicht; eine Lösung unreiner und gefärbter Krystalle kommt dagegen in eine Art Gährung, wird schwach alkalisch und nach faulenden Thierstoffen riechend, wobei das Asparagin nach und nach verschwindet, und an seiner Stelle in der Flüssigkeit Ammoniak und Bernsteinsäure auftreten; bei dieser Umwandlung nimmt das krystallisirte Asparagin 2 At. Wasserstoff auf ($2[NH_4O, C_4H_2O_3] = C_8H_{10}N_2O_8 + 2H$); eine Auflösung von reinem Asparagin erleidet nach Zusatz von Wickensaft dieselbe Veränderung (1). — Piria wiederholte die schon früher gemachten Beobachtungen, dafs sich das Asparagin bei dem Kochen mit reiner Salzsäure oder mit Salpetersäure, die frei von Untersalpetersäure ist, zu Ammoniak und Asparaginsäure zersetzt, für welche letztere er die Formel $C_8H_7NO_8$ bestätigte (2), aber er fand die

Asparagin.

(1) Eine Fixirung von Wasserstoff ist noch bei keiner Gährung beobachtet worden; wohin der Sauerstoff des Wassers gehe, ist nicht angegeben. Es mag hier daran erinnert werden, dafs das Asparagin ($C_8H_{10}N_2O_8$) die Elemente von Bernsteinsäure ($C_4H_2O_3$), Weinsäure ($C_4H_2O_5$) und Ammoniak ($2NH_3$) in sich enthält; die Gährung der Weinsäure ist bekannt. — (2) Laurent (Ann. ch. phys. [3] XXIII, 113; J. pr. Chem. XLV, 170) ist geneigt, die Asparaginsäure $C_8H_7NO_8$ nicht als zweibasische Säure ($2HO, C_8H_5NO_6$), sondern als einbasische ($HO, C_8H_6NO_7$) zu betrachten.

Asparagin. Angabe nicht bestätigt, dafs die Asparaginsäure bei anhaltendem Sieden mit concentrirter Salzsäure eine neue in Wasser sehr lösliche Säure gebe; er beobachtete, dafs die Salzsäure der Asparaginsäure hartnäckig anhängt und sie deliquescirend macht. Durch Fällung einer salpetersäurehaltigen Lösung von Asparaginsäure mit essigs. Bleioxyd erhielt er Einmal weifse, glänzende, nadelförmige Prismen eines Doppelsalzes von asparagins. und salpeters. Bleioxyd, $PbO, HO, C_8H_5NO_6 + PbO, NO_5$, welches in kaltem Wasser wenig löslich war, und in heifsem sich zersetzte; später gelang es ihm nicht mehr, diese Verbindung darzustellen. — Salpetersäure, welche Untersalpetersäure enthält, entwickelt mit Asparagin und mit Asparaginsäure Stickgas, und verwandelt sie in Aepfelsäure. Das Asparagin und die Asparaginsäure lassen sich als Amidverbindungen der Aepfelsäure betrachten : das Asparagin als neutrales äpfels. Ammoniak — Wasser ($C_8H_8N_2O_6 = 2NH_4O, C_8H_4O_8 - 4HO$), die Asparaginsäure als saures äpfels. Ammoniak — Wasser ($C_8H_7NO_8 = NH_4O, HO, C_8H_4O_8 - 2HO$). Piria hat gefunden, dafs auch andere Amide bei Einwirkung von Untersalpetersäure Stickgas entwickeln und diejenige Säure gebildet wird, als aus deren Ammoniaksalz entstanden das Amid betrachtet werden kann. — Wird Asparagin mit Kalihydrat geschmolzen, so entwickelt sich Ammoniak und dann Wasserstoff, und es bilden sich Essigsäure und Oxalsäure.

Dessaignes und Chautard (1) fanden Asparagin auch in den Schöfslingen von Erbsen, Bohnen, Linsen und Schminkbohnen, welche in einem Keller gewachsen waren; aus 9 Liter Saft von Erbsenschöfslingen erhielten sie 83 Grm., aus 2,35 Liter Saft von Bohnenschöfslingen 33 Grm., aus 1,35 Liter Saft von Schminkbohnenschöfslingen 7,4 Grm. reines Asparagin, für welches (im krystallisirten Zustand) auch sie die Zusammensetzung $C_8H_{10}N_2O_8$ bestätigten. 7,25 Liter Saft von Wicken, welche in Erde gepflanzt

(1) J. pharm. [3] XIII, 245; J. pr. Chem. XLV, 50; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 349; Pharm. Centr. 1848, 538.

waren, gaben 67 Grm., 3 Liter Saft von Wicken, welche in feuchtem Hanfe wurzelten, 27 Grm. Asparagin; der Saft der Wurzeln der letztern war ebenso reich an Asparagin, aber in den Cotyledonen war dieses nicht aufzufinden. In den Schöfslingen, welche Dahliaknollen in einem Keller getrieben hatten, und in diesen Knollen selbst wurde gleichfalls Asparagin gefunden, auch in den Schöfslingen von Eibischpflanzen, welche im Dunkeln gewachsen waren, aber nicht in solchen von Kartoffeln. — Eine kochende Lösung von Asparagin löst Silberoxyd auf; bei dem freiwilligen Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure und im Dunkeln bildeten sich pilzförmige krystallinische Aggregate, welche im reflectirten Licht fast schwarz, im durchgelassenen Licht braungelb waren, und im luftleeren Raum getrocknet die Zusammensetzung $AgO, C_8H_7N_2O_5$ ergaben. — Asparagin treibt bei dem Kochen mit wässerigem essigs. Bleioxyd die Essigsäure langsam aus; bei dem Verdunsten über Schwefelsäure hinterläfst die Flüssigkeit eine gummiartige, bei 100° schwer zu trocknende Masse. — Quecksilberoxyd löst sich in heifser Asparaginlösung leicht auf. Die concentrirte Flüssigkeit wird durch Wasser weifs gefällt; sie trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, welche bei 100° sich zu zersetzen scheint. — Aus einer Lösung von Zinkoxyd in einer kochenden Asparaginlösung setzen sich bei dem Erkalten weifse blätterige Krystalle ab, welche bei 100° kein Wasser abgeben und $ZnO, C_8H_7N_2O_5$ sind. — Asparagin und salpeters. Silberoxyd, in den Gewichtsverhältnissen $C_8H_{10}N_2O_8$ und $2(AgO, NO_5)$ in Wasser gelöst, geben bei dem Abkühlen der Lösung an einander gelagerte kleine Krystalle, deren Silbergehalt der Formel $C_8H_8N_2O_6 + 2(AgO, NO_5)$ entsprach. Durch entsprechendes Verfahren mit Anwendung von salpeters. Bleioxyd wurde nur eine gummiartige Masse erhalten. — Bestimmte Verbindungen von Asparagin mit Schwefel- oder Salzsäure zu erhalten, gelang nicht. Mit Oxalsäure erhalte man eine krystallinische Verbindung, wenn man krystallisirte Oxal-

Asparagin.

Asparagin. säure und Asparagin, in dem Gewichtsverhältnifs 2 (C_2O_3, 3 HO) und $C_8H_{10}N_2O_6$, auflöse und langsam abdampfe; es entstehe ein Aggregat kleiner Krystalle, welche $C_8H_8N_2O_6$ + 2 (HO, C_2O_3) seien. Dessaignes und Chautard ziehen für letztere Verbindung die Formel $C_4H_4NO_3$+HO, C_2O_3 vor, und sind überhaupt der Ansicht, das Aequivalentgewicht des (getrockneten) Asparagins sei durch $C_4H_4NO_3$ auszudrücken. Sie geben noch an, Chlor zersetze auch im zerstreuten Lichte das Asparagin mit Leichtigkeit, und Bleihyperoxyd zersetze es bei dem Kochen unter Entwicklung von Ammoniak aber ohne Asparaginsäure zu bilden.

Amygdalin. Wöhler (1) hat die Einwirkung von Säuren, namentlich der Salzsäure, auf das Amygdalin untersucht. Der letztere Körper ($C_{40}H_{27}NO_{22}$) läfst sich, mit Rücksicht auf seine Zersetzung durch Emulsin, betrachten als eine gepaarte Verbindung von Bittermandelöl, Blausäure und Zucker ($C_{40}H_{27}NO_{22} = C_{14}H_6O_2 + C_2NH + 2\,C_{12}H_{10}O_{10}$), aber auch als bestehend aus einer Cyanverbindung $C_{14}H_5$, C_2N und 2 At. Gummi (2 $C_{12}H_{11}O_{11}$), in welchem letzteren Fall durch Uebertreten von 2 At. Wasser von dem Gummi zu der ersteren Verbindung Zucker, Blausäure und Bittermandelöl zum Vorschein kommen könnten. Mit beiden Betrachtungsweisen steht die Wirkungsweise der Säuren auf das Amygdalin in Einklang; es wird dadurch in Mandelsäure und einen Huminkörper verwandelt, während der ganze Stickstoff in Form eines Ammoniaksalzes ausgeschieden wird; man kann annehmen, dafs der Zucker oder das Gummi den Huminkörper bilden, während die aus der Blausäure entstehende Ameisensäure mit dem Bittermandelöl zu Mandelsäure zusammentritt. — Wöhler hat zunächst nur die Einwirkung von Salzsäure untersucht, zweifelt aber nicht, dafs alle stärkeren Säuren sich auf ähnliche Weise verhalten. Eine Auflösung von Amygdalin in rauchender

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 238; J. pr. Chem. XLIV, 382; Pharm. Centr. 1848, 840; Instit. 1848, 298.

Salzsäure färbt sich bei dem Erwärmen bald gelb und braun; bei stärkerem Erhitzen scheidet sich eine grofse Menge eines schwarzbraunen, pulverigen Huminkörpers ab; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit giebt einen schwarzbraunen, syrupförmigen Rückstand, welcher (durch Aether ausziehbare) Mandelsäure, Huminsäure und Chlorammonium enthält. Steigt bei dem Abdampfen dieser sauren Flüssigkeit die Temperatur über 100°, so erleidet ein Theil der Mandelsäure eine eigenthümliche Veränderung; sie wird amorph, und löst sich dann zwar in einer kleinen Menge Wasser, wird aber aus dieser Lösung durch mehr Wasser als ein schweres, gelbes, geruchloses Oel gefällt. — Bei dem Einleiten von Salzsäuregas in ein breiförmiges Gemenge von Amygdalin und Alkohol löste sich das Amygdalin allmälig ohne sich bei dem Erkalten wieder abzuscheiden; der Huminkörper bildete sich dabei nicht und die Flüssigkeit färbte sich nur schwach bräunlich. Nach einigen Tagen schied sich Chlorammonium ab, und nach Zusatz von vielem Aether eine saure wässerige Flüssigkeit, welche alles Chlorammonium aber keinen Zucker enthielt; die ätherische Flüssigkeit hinterliefs nach dem Abdampfen einen braunen Syrup, von welchem Wöhler glaubt, dafs er wahrscheinlich Amygdalinsäureäther sei, dadurch entstanden, dafs der Zucker oder das Gummi im Amygdalin nicht in Humin verwandelt wurde, sondern mit der entstehenden Mandelsäure in Verbindung trat (die Amygdalinsäure läfst sich als aus Bittermandelöl, Ameisensäure und Zucker zusammengesetzt betrachten; $HO, C_{40}H_{26}O_{24} = C_{14}H_6O_2 + C_2HO_3 + 2\,C_{12}H_{10}O_{10}$); der Amygdalinsäureäther ist schwerer als Wasser, löst sich in ansehnlicher Menge in demselben, besonders in der Wärme, wobei er sich aber zersetzt, schmeckt bitter und etwas zusammenziehend, und ist nicht oder nur wenig ohne Zersetzung flüchtig.

Amygdalin.

Pflanzenchemie. Absorption unorganischer Substanzen.

Verschiedene Beobachtungen über die Absorption unorganischer Substanzen durch Pflanzen hat Chevallier (1) mitgetheilt. Kresse (*Lepidium sativum*) wurde in Erde gesäet, welche mit brechweinstein-, kupfervitriol- oder bleizuckerhaltigem Wasser begossen wurde; in den Stengeln der Pflanzen fand man Antimon, Kupfer oder Blei, in den Samen nur Kupfer oder Blei. Er fand Blei in Gewächsen, welche in einer Bleiweifsfabrik gewachsen waren; die Absorption von Chlornatrium durch Pflanzen fand er gleichfalls bestätigt.

Lassaigne (2) hat Versuche mitgetheilt, wonach Weitzen in Quarzsand gesäet üppiger wuchs, wenn er mit Wasser begossen wurde, welches Kohlensäure und phosphors. Kalk gelöst enthielt (vergl. S. 341), als wenn er mit reinem Wasser begossen wurde.

Chatin (3) hat die Wirkung der arsenigen Säure auf Pflanzen untersucht. Er constatirte, dafs diese Säure durch die Pflanzen bis zu einem gewissen Grade aufgenommen wird, und dafs, wenn die Pflanze nicht durch den Einflufs des Giftes abstirbt, die arsenige Säure später wieder durch die Wurzeln ausgeschieden wird. Er hat untersucht, welche Umstände die Wirkung des Giftes und welche die Secretion desselben befördern; wir führen hiervon nur an, dafs in ersterer Beziehung bei den verschiedenen Pflanzenarten sich die gröfste Verschiedenheit zeigt (Phanerogamen starben früher als Kryptogamen; Dicotyledonen früher als Monocotyledonen). — Filhol (4) hat Chatin's Angaben bestätigt, und namentlich die ungleiche Vertheilung des absorbirten Arsens auf die verschiedenen Theile einer Pflanze untersucht; er fand, dafs die Arsensäure in gleicher Menge und gleicher Verdünnung giftiger auf Pflanzen einwirkt, als die arsenige Säure.

(1) J. chim. méd. [3] IV, 602. — (2) J. chim. méd. [3] IV, 534. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 105; J. pr. Chem. XLV, 122; Pharm. Centr. 1848, 449. — (4) J. pharm. [3] XIV, 401.

E. Gris (1) beobachtete, dafs an Chlorose kränkelnde Pflanzen (*Quercus coccinea*, *Quercus phellos*, *Castanea americana* u. a.) sich durch Begiefsen oder Eintauchen in Eisenvitriollösung (1 bis 8 Grm. im Liter) lebhaft erhalten.

Gaudichaud (2) hat angegeben, an allen Pflanzensäften nur saure Reaction gefunden zu haben. — Payen (3) hat hingegen hervorgehoben, dafs eine genauere Einsicht in diesen Gegenstand nur dadurch erlangt werden könne, wenn man die in den verschiedenen Gebilden oder Organen, oder selbst in den verschiedenen einzelnen Zellen, enthaltenen Flüssigkeiten untersuche; in besonderen Organen enthalten die Pflanzen sauer, alkalisch und neutral reagirende Säfte. Er macht auf eine von ihm anderwärts (4) mitgetheilte Thatsache aufmerksam, dafs die Blätter der Pflanzen mehrerer Gruppen aus der Familie der Urticeen in einzelnen Zellen, deren Räumlichkeit 10- bis 20mal gröfser ist als die der benachbarten Zellen, Concretionen von kohlens. Kalk und neutralen oder schwach alkalischen Saft enthalten, während der Saft der benachbarten Zellen sauer reagirt. Die Bläschen, welche die Blätter und Stengel des *Mesembrianthemum crystallinum* bedecken, enthalten alkalisch reagirende Flüssigkeit; das ganze innere Gebilde hingegen enthält sauren Saft. — Gaudichaud (5) hat hierauf die saure Reaction nur als die vorherrschende der wesentlichen Pflanzensäfte betrachtet, und er vermuthet auch, dafs gewisse Milchsäfte neutral sind, obgleich die sie liefernden Pflanzen sonst sauer reagiren.

Reaction von Pflanzensäften.

Aus dem Lactucarium (dem eingetrockneten Milchsaft von *Lactuca virosa*) hatte Lenoir (6) durch Ausziehen mit siedendem Alkohol eine krystallinische Substanz erhalten, welche er als *Lactucon* bezeichnete und nach der Formel

Milchsaft von Lactuca virosa.

(1) Compt. rend. XXV, 276; Pharm. Centr. 1847, 782. — (2) Compt. rend. XXVI, 657. — (3) Compt. rend. XXVII, 1; Pharm. Centr. 1848, 700. — (4) Recueil des Mémoires des savants étrangers, IX, 77. — (5) Compt. rend. XXVII, 8; Pharm. Centr. 1848, 700. — (6) Ann. Ch. Pharm. LIX, 83; Berzelius' Jahresber. XXVII, 483.

Milchsaft von Lactuca virosa. $C_{40}H_{32}O_8$ zusammengesetzt fand. — Walz (1) sprach die Ansicht aus, dafs das Lactucon nichts anders sei als der von ihm früher unter dem Namen »Lattigfett« beschriebene Körper. — Unter Wackenroder's Leitung haben Thieme, Ruickoldt und namentlich H. Ludwig sich mit der Untersuchung des Lactucariums beschäftigt, und der letztere hat umfassende Angaben über dasselbe veröffentlicht (2). — Der erstere fand darin eine eigenthümliche, von ihm als *Lactucerin* bezeichnete Substanz, welche Ludwig bei genauerer Untersuchung als identisch mit dem Lactucon erkannte. — Den Bitterstoff des Lactucariums hält Ludwig für eine Säure, und schlägt dafür die Bezeichnung *Lactucasäure* vor. Zu der Darstellung derselben werden gleiche Gewichtstheile zerriebenes Lactucarium und verdünnte Schwefelsäure zusammengerieben, das 5fache Gewicht an 84procentigem Weingeist zugesetzt, filtrirt, das Filtrat mit zerfallenem Aetzkalk geschüttelt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt und abgedampft, der Rückstand mit vielem Wasser zum Sieden erhitzt, die wässerige Lösung mit Thierkohle entfärbt und abgedampft, wo ein Gemenge von Lactucasäure und dem von Aubergier (3) als *Lactucin* bezeichneten krystallinischen Körper zurückbleibt; aus der Auflösung in siedendem Wasser scheidet sich bei dem Erkalten Lactucin ab, und durch Verdunsten der Flüssigkeit wird unreine Lactucasäure erhalten. Diese bildet eine hellgelbe amorphe, bei langem Stehen krystallinisch werdende Masse, deren farblose wässerige Lösung durch Alkalien weinroth gefärbt wird, und bei dem Kochen mit schwefels. Kupferoxyd und überschüssigem Natron Reduction des Kupferoxydhydrats zu Kupferoxydul bewirkt. — Als Bestandtheile des deutschen Lactucariums betrachtet Ludwig : 44,4 bis 53,5 pC. Lactucon; ein weiches Harz; etwa 4 pC. eines leicht schmelz-

(1) Jahrb. pr. Pharm. XIV, 25. — (2) Arch. Pharm. [2] L, 1. 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 438. — (3) Quesneville's revue scientifique XI, 98; Berzelius' Jahresber. XXIV, 522.

baren wachsartigen Körpers; hauptsächlich wirksames Lactucin (welches bei dem Kochen mit schwefels. Kupferoxyd und Natronlauge gleichfalls Reduction zu Kupferoxydul bewirkt); Lactucasäure; etwa 1 pC. Oxalsäure; eine nicht flüchtige, Silberoxyd reducirende, nicht bittere Säure und eine flüchtige, baldrianähnlich riechende Säure, beide in untergeordneter Menge; gegen 7 pC. Eiweifs; wenigstens 2 pC. Mannit; eine in rhombischen Pyramiden krystallisirende, nicht bittere, neutrale, nicht gährungsfähige Substanz in geringer Menge; 3 bis 6 pC. Asche, welche Kali, Natron, Manganoxyd, Eisenoxyd und wenig Kalk enthält. — In bei 100° getrocknetem Lactucarium, welches aus bei Jena cultivirter *Lactuca virosa* frisch bereitet war, fand **Ludwig**: Milchsaft von Lactuca virosa.

Lactucon	42,64	48,63 pC. in Wasser unlösliche Bestandtheile.
Leicht schmelzbarer, wachsartiger Körper	3,99	
Pflanzenfaser mit einer in Ammoniak aufquellenden, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichen Substanz	2,00	
Eiweifs, schwach grau gefärbt	6,98	51,37 pC. in Wasser lösliche Bestandtheile.
In Wasser und Weingeist von 0,830 spec. Gew. (bei 23°) lösliches, sehr bitteres Extract.	27,68	
Wässeriges, in Weingeist von 0,830 spec. Gew. unlösliches Extract	14,96	
Lactucon, durch Vermittlung der übrigen Substanzen in die wässerige Lösung übergegangen	1,75	

Eine Zusammenstellung des über die *Lactuca* in chemischer und pharmacologischer Beziehung Bekannten hat **Buchner** d. ä. (1) gegeben.

Cap (2) hat seine Ansichten über den Einflufs des Wassers bei dem Keimungsprocefs mitgetheilt; sie enthalten nichts Neues, was einen specielleren Bericht über sie nöthig machte. Einflufs des Wassers bei dem Keimen.

Reinsch, welcher schon früher (3) die *Radix Meu* untersucht hatte, hat jetzt (4) auch Mannit darin gefunden; Radix Meu.

(1) Repert. Pharm. [2] XLVII, 19. — (2) Compt. rend. XXVI, 635; J. pharm. [3] XIV, 107; J. pr. Chem. XLV, 250. — (3) Jahrb. pr. Pharm. II, 388. — (4) Jahrb. pr. Pharm. XIV, 388; Pharm. Centr. 1847, 719.

von dem darin enthaltenen Harz giebt er an, dafs es mit Kali eine krystallinische, bei Behandlung mit absolutem Alkohol und salzs. Gas eine ätherartige Verbindung, und bei der Destillation ein sehr flüchtiges gelbliches Oel gebe.

Rettigwurzel.

Th. J. Herapath (1) fand die Wurzel des Rettigs (*Raphanus sativus*) in 100 Theilen zusammengesetzt :

Wasser	95,974	Rother Farbstoff	0,177
Holzfaser	1,702	Fettes Oel	0,040
Stickstoffhaltige Substanz mit etwas Stärkmehl	0,204	Sinapin ?	0,004
Albumin	0,091	Phosphors. u. kohlens. Erden, mit etw. schwefels. Kalk	0,074
Extractivstoff	0,226	Essigs. Kali und Natron	0,022
Gummi	0,430	Salpeters. Kali und Natron	0,517
Zucker	0,114	Chlorkalium u. Chlornatrium	0,416

Vertheilung von Stärkmehl u. Zucker in verschiedenen Wurzeln.

Payen (2) hat die Vertheilung des Stärkmehls in den verschiedenen Theilen der Wurzel der *Dioscorea alata* untersucht; er bestimmte weiter die Zusammensetzung 1) der Wurzel im frischen Zustand, 2) eines Stücks aus der Mitte derselben und 3) eines vom unteren Ende im trocknen Zustand :

	1)	2)	3)
Wasser	79,64	—	—
Stickstofffreie organische Bestandtheile	17,33	85,01	74,56
Stickstoffhaltige " "	1,93	9,49	16,44
Unorganische Bestandtheile	1,10	5,50	9,00

Auch über den Sitz der Secretion des Stärkmehls und von Pflanzenschleim in den Wurzelknollen von *Orchis palmata* und *latifolia* hat er Untersuchungen angestellt (3); ferner über die Vertheilung des Zuckers und einiger andern näheren Bestandtheile in den Runkelrüben (4); wir glauben hierauf, als dem eigentlichen Gegenstand dieses Berichts zu fern liegend, nicht eingehen zu dürfen. — Ueber den Zuckergehalt der Runkelrüben haben auch Barreswil und Michelot Untersuchungen angestellt, von welchen

(1) Chem. Gaz. 1847, 279; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 654. — (2) Compt. rend. XXV, 147. 182; Pharm. Centr. 1847, 797. — (3) Compt. rend. XXV, 380. — (4) Compt. rend. XXIV, 909. 985.

aber bis jetzt nur eine kurze Anzeige (1), ohne genauere Angabe der einzelnen Resultate, bekannt geworden ist.

L. Meier (2) hat eine Untersuchung der rothen Rübe (*Beta vulgaris*) mitgetheilt, und findet als ihre Bestandtheile Fett, kratzendes Harz, Rohrzucker, unkrystallisirbaren Zucker, Dextrin, Milchsäure, Erythrobetinsäure, Gummi, Inulin (?), Pektinsäure, Buttersäure (?), Holzfaser, stickstoffhaltige in Weingeist lösliche Substanz, Chlorcalcium, schwefels. Magnesia, schwefels. Kalk, kohlens. Natron, kohlens. Kalk, phosphors. Kalk, phosphors. Magnesia, Eisenoxyd und Kieselerde. — Als *Erythrobetinsäure* bezeichnet Meier eine leicht veränderliche Säure, welche durch Fällung des wässerigen Auszugs der getrockneten Wurzel mit einfach-essigs. Bleioxyd, Auskochen des Niederschlags mit Wasser und Zersetzen desselben mittelst Oxalsäure und Weingeist bei nicht mehr als 60°, Verdunsten der Flüssigkeit bei 40 bis 50° und Behandeln des rothgefärbten Rückstands mit Alkohol (wo sich Xanthobetinsäure löse und Erythrobetinsäure zurückbleibe) erhalten werde, in Wasser löslich sei und bei langsamem Verdampfen der Lösung in undeutlichen, an der Luft unter brauner Färbung zerfliefslichen, spiefsigen Krystallen anschiefse, und mit essigs. Bleioxyd einen rothen Niederschlag gebe, bei dessen Zerlegung durch Schwefelwasserstoff die Erythrobetinsäure selbst zersetzt werde. — *Xanthobetinsäure* nennt Meier eine Säure, welche man in gröfserer Menge erhalte, wenn man in starker Hitze getrocknete Wurzeln mit kaltem Wasser ausziehe, den Auszug mit einfach-essigs. Bleioxyd fälle, den Niederschlag wiederholt mit Wasser auskoche, durch Uebergiefsen mit 80 procentigem Weingeist, Zusatz verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen zersetze, den braunen Rückstand mit kaltem Alkohol ausziehe und die Lösung zur Trockne verdampfe; die amorphe, rothgelbe Xanthobetinsäure ziehe an der Luft Wasser an, und löse sich Rothe Rübe.

(1) Compt. rend. XXV, 262. — (2) Repert. Pharm. [2] XLV, 1. 157; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 435.

schwer in Aether, leichter in Alkohol und Wasser; die Lösung werde durch Alkalien rosenroth gefärbt und bilde mit ihnen krystallisirbare Salze, mit essigs. Bleioxyd einen gelblich-braunen Niederschlag. — Buchner d. ä. (1) hat mehrere Reactionen des Rübensaftes beschrieben; er fand darin auch Aepfelsäure, salpeters. Kali und ein Ammoniaksalz.

Guajakholz. Eigene und fremde Beobachtungen über das Guajakholz und Guajakharz hat Riegel (2) zusammengestellt; als Bestandtheile des erstern betrachtet er Harz, Guajacin, schleimigen Extractivstoff (Gummi?), eine eigenthümliche Säure (Guajaksäure), Kali, Natron, Kalk, Chlor, Schwefelsäure.

Chinarinden. Chemische Untersuchungen von Chinarinden sind veröffentlicht worden: von Winckler (3) über die rothe oder dunkle Para-China; von Reichel (4) über eine fälschlich als Königschina bezeichnete Rinde; von Gulliermond (5) über gelbe China.

Sennesblätter. Bei einer Untersuchung der Sennesblätter fanden Bley und Diesel (6) kein ätherisches Oel in denselben; die Blätter (verschiedener Arten) geben 11 bis 12 pC. Asche (phosphors. und kohlens. Kalk, Chlorkalium, Spuren von Natron und Kieselerde); in ihnen ist aufser Faserstoff noch ein gelber harziger Stoff (welchen Bley und Diesel als *Chrysoretin* bezeichnen), ein braunes Harz, ein brauner Extractivstoff (Lassaigne' und Feneulle's Cathartin), Pektin, gummiger Extractivstoff, Chlorophyll und etwas Fett enthalten.

Pollen. Aus dem Pollen der rothen und der weifsen Lilie (*Lilium bulbiferum* und *candidum*) stellte Th. J. Herapath (7) durch Ausziehen mit Wasser, Alkohol und Aether das

(1) Repert. Pharm. [2] XLV, 175. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XIV, 243. — (3) Repert. Pharm. [2] XLVI, 341; Pharm. Centr. 1847, 764. — (4) Arch. Pharm. [2] LIII, 288; Pharm. Centr. 1848, 346. — (5) J. pharm. [3] XI, 437; Pharm. Centr. 1847, 508. — (6) Arch. Pharm. [2] LV, 257. — (7) Chem. Soc. Qu. J. I, 1; Pharm. Centr. 1848, 764.

Pollenin als citrongelben Rückstand dar, welcher sich in kalter Salpetersäure unverändert löste und durch Wasser wieder abgeschieden werden konnte, bei dem Kochen der Lösung sich aber (ohne Bildung von Oxal- oder Pikrinsäure) zersetzte. In dem Pollen der Lilie war kein Stärkmehl zu finden; eine eigenthümliche färbende Substanz wurde in dem der rothen Lilie, nicht in dem der weifsen, gefunden. In dem Pollen von *Cactus speciosissimus* schien Stärkmehl das Innere der Pollenkörner zu bilden. Der Gehalt an Pollenin in 100 Th. Pollen war bei *Lilium bulbiferum* 43,0, *Lilium candidum* 36,9, *Cactus speciosissimus* 46,6. Pollen.

Ducom (1) fand in dem Lycopodium 62,27 bis 64,80 pC. Kohlenstoff, 8,73 bis 8,80 Wasserstoff, 6,18 Stickstoff, 20,22 bis 22,78 Sauerstoff. Aether entzieht ihm eine fette Säure, in welcher 67,54 bis 68,45 pC. Kohlenstoff und 9,43 bis 9,99 Wasserstoff gefunden wurden. Lycopodium.

In den Beeren der wilden Rebe (*Vitis sylvestris*) fand Riegel (2) Chlorophyll, Harz, rothen Farbstoff, Pektin, Gummi, Traubenzucker, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronsäure und geringe Mengen von Kalk und Kali. Beeren von Vitis sylvestris.

In den Samenkapseln der Früchte von *Evonymus Europaeus* fand Grundner (3) gummösen Extractivstoff, Traubenzucker, Harz, Weichharz, Cerin, Gerbsäure, extractartigen Farbstoff nebst Salzen aus Kali, Kalk und Magnesia mit Citronsäure, Salzsäure und Schwefelsäure; in der orangefarbigen Samenhülle sehr viel gleichfarbiges fettes Oel; in der rosenrothen Samenschale viele Gerbsäure, sodann Gummi, und Kali, Kalk und Magnesia mit Salzsäure und Schwefelsäure; in den Samenkernen 28,1 pC. fettes Oel und 3,9 Harz, sodann bittern Extractivstoff, Emulsin, Zucker, Gummi, und Kali, Kalk und Magnesia mit Weinsäure, Salzsäure und Schwefelsäure. Früchte von Evonymus Europaeus.

(1) Aus Recueil etc. (vgl. S. 672) Avril 1847, 65 in J. pharm. [3] XII, 132. — (2) Arch. Pharm. [2] LV, 150. — (3) Repert. Pharm. [2] XLVII, 315; Pharm. Centr. 1847, 871.

Kürbis. Braconnot (1) hat vergleichungsweise mit dem gewöhnlichen Kürbis (A) eine Kürbisart von der Insel Corfu (B) untersucht, welche unter dem Namen *ami des pauvres* empfohlen wurde. Auch Zenneck (2) hat die gewöhnliche Kürbisfrucht untersucht; wir geben seine Resultate unter C.

	A	B
Wasser	93,48	95,40
Albumin	0,39	0,26
Orangerothes Fett	0,06	0,04
Thierische Substanz mit Schleimzucker	1,10	0,77
Schleim. Stoff, in Alkohol unlöslich	2,90	2,04
Holzfaser	1,32	0,93
Phosphors. Kalk	0,12	0,09
„ Kali	0,06	0,04
Aepfels. Kali	0,57	0,43
Ammoniaksalze, Chlorkalium, schwefelsaures Kali	Spur	—
	100,00	100,00

	C
Wasser	89,50
Gallertsäure	0,16
Zuckerhalt. Stärke	1,32
Zucker	4,83
Gelber Farbstoff	0,09
Faser	1,59
Lösl. Aschentheile	0,91
Unlösliche	0,67
Verlust	0,93
	100,00

Rofskastanie; Entbittern derselben. Schon vor dem Anfang dieses Jahrhunderts hat man sich damit beschäftigt, die Rofskastanien durch Entfernung des Bitterstoffs, welcher dem Stärkemehl sehr innig anhängt, geniefsbar zu machen. Der damals von Bon und Parmentier angezeigte Weg, das Bittere mit einer alkalischen Flüssigkeit auszuziehen, fand mehrfach Nachahmung (3). In Frankreich wendete man Kalk an; Bachmann in seiner Schrift „Ueber die Benutzung der Rofskastanien und Eicheln" empfahl Potasche und Aetzlauge, Hedenus in einer ähnlichen Schrift, welche die Resultate der von der kön. sächs. Regierung veranlafsten Versuche enthält, Salmiakgeist. — Neuerdings ist dieses alte Verfahren von Flandin in Frankreich unter grofsem Aufsehen wieder entdeckt worden; er wendet nur statt der genannten alkalischen Stoffe Soda an. Die geschälten und zerriebenen Kastanienkerne sollen mit $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{100}$ geknetet und dann ausgewaschen werden; aus dem grün gefärbten Waschwasser

(1) Ann. ch. phys. [3] XX, 357; J. pr. Chem. XLI, 468; Pharm. Centr. 1847, 612. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XIV, 316; Pharm. Centr. 1847, 767. — (3) Schlofsberger in Dingl. pol. J. CXI, 77.

setzt sich blendend weifses Stärkemehl von reinem Geschmack ab, welches als Zusatz zum Brodmehl (½) gebraucht werden kann (1). Belloc erklärte später, dafs blofses Wasser eben so wirksam sei als sodahaltiges; wogegen Flandin erwiederte, dafs nicht nur der bittere, sondern auch der scharfe, von einem sauren Harz herrührende Geschmack beseitigt werden müsse, wozu allein Soda tauge (2).

Ueber Bestandtheile der *Mercurialis annua* hat, gelegentlich einer andern Untersuchung, Buchner d. ä. (3) Mittheilungen gemacht. Mercurialis annua.

Knop und Schnedermann haben ihre früheren Untersuchungen über Flechten und namentlich die *Cetraria islandica* (4) fortgesetzt, und jetzt die Bestandtheile der letztern Flechte überhaupt untersucht (5). In der ganzen, bei 120° getrockneten Flechte fanden sie 43,6 pC. Kohlenstoff, 5,8 Wasserstoff, 0,5 Stickstoff, 49,1 Sauerstoff und 1,0 Asche (in 100 Theilen der letzteren 40,0 bis 43,7 Kieselsäure, 20,3 Kali, 2,3 Natron, 5,8 Kalk, 8,3 Magnesia, 6,9 Eisenoxyd, 7,2 Manganoxyd, 6,5 phosphors. Eisenoxyd). In 100 Flechte sind enthalten etwa 70,0 Flechtenstärke, 16,7 Flechtenzellensubstanz, 2,0 Cetrarsäure, 0,9 eines Fetts, Lichesterinsäure und eines andern Körpers, 8,0 Zucker, Gummi, Extract (?) und Fumarsäure, ein stickstoffhaltiger Körper, weniger als 0,001 Lichulminsäure und Thallochlor. — Die Zellensubstanz (durch abwechselndes Ausziehen der Flechte mit Salzsäure und einer Mischung von Ammoniak und Weingeist schwierig rein und niemals farblos erhalten) fanden sie der Formel $C_{24}H_{21}O_{21}$ entsprechend zusammengesetzt. Die Flechtenstärke färbt sich Cetraria islandica.

(1) Compt. rend. XXVII, 349. 391; Pharm. Centr. 1848, 861. 898; Dingl. pol. J. CX, 319; Monit. industr. 1848, Nr. 1282 u. 1285. — (2) Compt. rend. XXVIII, 83. 138; Pharm. Centr. 1849, 252; Dingl. pol. J. CXI, 466. — (3) Repert. Pharm. [2] XLVI, 183. — (4) Ann. Ch. Pharm. LV, 144; Berzelius' Jahresber. XXVI, 585. — (5) J. pr. Chem. XL, 385; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 402.

in Jodwasser blau, aber nicht mehr wenn sie durch Kochen mit Wasser gelöst ist; ihre Zusammensetzung ist durch $C_6H_5O_5$ gegeben. Die Lichulminsäure, $C_{30}H_{13}O_{13}$, bildet sich bei der Oxydation cetrars. Salze. Knop und Schnedermann haben die verschiedenen Bestandtheile in Beziehung darauf untersucht, durch welche Lösungsmittel sie aus der Pflanze erhalten werden können, und inwiefern sie sich durch atmosphärische Einflüsse verändern.

Conferven. Mitscherlich (1) hat die Entwickelung und Zusammensetzung der *Conferva glomerata* untersucht; von seinen Resultaten heben wir hier die chemischen hervor. Die Pflanze besteht aus Zellen, welche alle von einer zusammenhängenden Haut (der Oberhaut) überzogen und mit einer Gallertmasse gefüllt sind. Die Wand der Zellen selbst wird durch Cellulose gebildet; sie färbt sich auf Zusatz von Jod (einer Lösung von Jod in Jodkalium oder Jodnatrium) braun und dann mit Schwefelsäure (ehe sie sich in dieser auflöst) blau. Die Substanz der Oberhaut ist von Cellulose verschieden; sie stimmt am meisten mit der Zellensubstanz der Hefe überein. Der gallertartige Inhalt der Zellen ist durch wenig Chlorophyll grün gefärbt; Jod färbt ihn braun. — In solchen Conferven, welche vor Staub geschützt sich entwickelt hatten und bei 130° getrocknet worden waren, wurden 45,70 pC. Kohlenstoff, 5,83 Wasserstoff, 5,60 Stickstoff, 30,60 Sauerstoff und 12,27 Asche (0,16 schwefels. Kali, 0,05 Chlorkalium, 1,53 phosphors. Kalk, 2,14 kohlens. Kalk, 0,62 kohlens. Magnesia, 0,42 Thon und 7,35 Sand und Kieselsäure) gefunden.

Ueber die Zusammensetzung und Entwickelung von Pflanzen, sowie über die Zusammensetzung von Pflanzenaschen, vergl. auch den Bericht über Agriculturchemie; über das Reifen der Früchte S. 807.

Schwefel- und Phosphorgehalt der Pflanzen. Ueber den Gehalt der Feldfrüchte an Schwefel und Phosphor (welche Elemente bekanntlich durchaus nicht

(1) Berl. Acad. Ber. 1847, Novbr., 430; J. pr. Chem. XLIII, 158; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 337; Instit. 1848, 186.

mit Sicherheit aus den entsprechenden Säuren in der Asche berechnet werden können) hat H. C. Sorby (1) eine Reihe von Versuchen unternommen. Er kochte die Vegetabilien bis zur völligen Zerstörung mit Salpetersäure (ob unter Zusatz von chlors. Kali, wie Erdmann vorschreibt, ist nicht angegeben), und filtrirte. Nach der Fällung des Filtrats mit Chlorbaryum und Abscheidung des schwefels. Baryts wurde die Flüssigkeit mit wenig essigs. Bleioxyd und dann mit schwach überschüssigem Aetzammoniak versetzt, der Niederschlag gewaschen und getrocknet vorsichtig durch Erhitzen zu einem Gemenge von Blei, Bleioxyd und phosphors. Bleioxyd zersetzt, dieses Gemenge in Salpetersäure gelöst, Ammoniak bis zur Fällung von basisch-salpeters. Bleioxyd zugesetzt, und dann Essigsäure zugefügt, welche das phosphors. Bleioxyd ungelöst liefs. Die nachstehenden Zahlen geben den Schwefel- und Phosphorgehalt in 100 Th. bei 100° getrockneter Substanz (2).

Schwefel- und Phosphorgehalt der Pflanzen.

	Gehalt an			Gehalt an	
	Schwefel	Phosphor		Schwefel	Phosphor
Poa palustris und *trivialis*; *Festuca pratensis*, *Cynosurus cristatus*	0,165	0,164	*Brassica rapa*, Rüben	0,351	0,352
Lolium perenne	0,310	0,183	Dieselben	0,421	0,346
Italienisches Ryegras	0,329	0,145	„ „ Kraut	0,758	0,360
Trifolium pratense	0,107	0,149	Desgleichen	0,615	0,380
Dasselbe	0,087	0,131	*Brassica oleracea*, schwed. Turnips	0,435	0,172
Trifolium repens (sehr gute Art)	0,099	0,183	„ „ Kraut	0,458	0,250
„ „ (gewöhnl. Art)	0,151	0,139	*Brassica oleifera*, Raps	0,448	0,233
Medicago lupulina (sehr gut)	0,136	0,052	Weifser Kohl	0,431	0,267
Medicago sativa	0,274	0,046	Weitzen, ganze Pflanze, kurz vor der Blüthe	0,151	0,248
Dasselbe	0,452	0,215	Desgleichen	0,170	0,140
Dasselbe	0,293	0,353	Weitzenähre (Körner noch milchig)	0,075	0,271
Vicia sativa	0,178	0,183	Weitzenstroh (ebenso)	0,240	0,132
Nierenkartoffeln	0,094	0,213	Reife Weitzenähren	0,090	0,336
Kraut derselben	0,389	0,357	Stroh derselben	0,213	0,043
Früchte derselben	0,071	0,597	Rother Weitzen	0,070	0,363
Amerikanische Kartoffeln	0,082	0,212	Stroh desselben	0,293	0,079
Kraut derselben	0,206	0,483	Weifser Weitzen (von dems. Felde)	0,054	0,366
Daucus carota, Rüben	0,092	0,255	Stroh desselben	0,207	0,112
„ „ Kraut	0,745	0,382	Andre Probe von Weitzen	0,051	0,410
Beta altissima, Wurzel	0,058	0,190			
„ „ Kraut	0,502	0,293			

(1) Phil. Mag. [3] XXX, 330; Chem. Soc. Mem. III, 281; Dingl. pol. J. CV, 227; J. pr. Chem. XLI, 141; Pharm. Centr. 1847, 567. — (2) Vgl. Erdmann üb. d. Schwefelgehalt d. Samen (J. pr. Chem. XXXIX, 281).

	Gehalt an Schwefel	Gehalt an Phosphor		Gehalt an Schwefel	Gehalt an Phosphor
Spreu von Weitzen . . .	0,091	0,252	Stroh desselben	0,401	0,158
Sehr gute Gerste	0,066	0,498	Weifser Hafer	0,074	0,382
Stroh davon	0,390	0,087	Stroh desselben	0,195	0,057
Geringere Sorte Gerste . .	0,040	0,367	Roggenähren, junge . . .	0,073	0,076
Stroh davon	0,191	0,065	Stroh davon	0,099	0,153
Blühende Gerste	0,313	0,236	Roggen	0,051	0,160
Haferpflanze, in Blüthe tretend	0,226	0,194	Bohnenpflanzen	0,045	0,258
„ blühend . . .	0,189	0,189	Bohnen	0,071	0,600
Grüner Hafer	0,125	0,317	Bohnenstroh	0,148	0,233
Stroh desselben	0,329	0,128	Erbsen, *Pisum sativum* . .	0,158	0,206
Schwarzer tartar. Hafer . .	0,080	0,381	Stroh davon	0,214	0,076
Stroh desselben	0,271	0,110	Guter Hopfen	0,127	0,574
Weifser Hafer	0,090	0,334	Ranken desselben	0,091	0,138

Einfachere Bestandtheile des Thierkörpers und Aehnliches. S. g. Proteïnverbindungen im Allgemeinen.

Bekanntlich ist in der neuern Zeit gefunden worden, dafs nach Mulder's Vorschriften zur Darstellung eines schwefelfreien Körpers, des s. g. Proteïns, aus Albumin u. a. mittelst Kalilauge ein solcher keineswegs erhalten wird. Fleitmann (1) zeigte, dafs auch nach der von Mulder zuletzt dafür angegebenen Methode ein solcher nicht darzustellen ist, auch nicht wenn Wismuthoxydhydrat um die Entschweflung zu befördern angewandt wurde, sondern dafs in dem so erhaltenen Präparat noch 1,35 bis 1,48 pC. Schwefel enthalten waren, welcher Schwefelgehalt weder einer Verunreinigung durch beigemengtes unzersetztes Albumin, noch einer Beimengung von freiem Schwefel, noch einer Verbindung von s. g. Proteïn mit Schwefelsäure zugeschrieben werden konnte (in dem aus gereinigtem Albumin durch längere Digestion mit Kalilauge und Wismuthoxydhydrat, Eindampfen im Wasserbad zur Trockne, Lösen in Wasser, Filtriren und Fällung des Filtrats durch Essigsäure erhaltenen Präparat fand Fleitmann aufserdem 53,8 bis 54,1 pC. Kohlenstoff, 7,1 bis 7,3 Wasserstoff, 15,9

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 121; Pharm. Centr. 1847, 72.

bis 16,2 Stickstoff). — Mulder selbst (1) hat nun die Ansicht ausgesprochen, dafs die Frage, ob ein schwefelfreies Proteïn existire (— die Annahme und angebliche Darstellung eines solchen war der Ausgangspunkt der ganzen Theorie der Proteïnverbindungen —), gar nicht mehr zu discutiren sei; Schwefel und Phosphor seien in den Proteïnverbindungen, dem Eiweifs, den Haaren u. s. w., in Form von (hypothetischem) Sulfamid SNH_2 und (hypothetischem) Phosphamid PNH_2 enthalten (2); ein Oxyd des (hypothetischen) Proteïns könne sich gleichfalls mit diesen (hypothetischen) Amiden vereinigen, und ähnliche Verbindungen bilden. Unter Entschwefeln des Eiweifses dürfe man nicht eine Entfernung des Schwefels verstehen, sondern Zersetzung des darin enthaltenen Sulfamids; diese gehe vor sich unter Bindung der Elemente des Wassers, Entwickelung von Ammoniak und Bildung von S_2O_2, welcher letztere Körper bei Zusatz einer Säure sich in veränderlicher Menge mit dem Proteïn verbinde (so dafs sich also nach Mulder Eiweifs entschwefeln läfst, ohne dafs es schwefelfrei wird); nur in ähnlicher Weise könne von Entphosphoren des Eiweifses die Rede sein. Er findet jetzt in dem Fibrin 1,2 pC. Schwefel, in dem durch Kali daraus dargestellten s. g. entschwefelten Proteïn 0,72 pC. Schwefel; in dem aus Eiweifs durch Kali dargestellten Proteïn 1,6 pC. Schwefel, in einer Form, wo der Schwefel nicht auf Silber oder Blei reagirt. Er beschreibt verschiedene Versuche, nach welchen der Schwefelgehalt in s. g. proteïnartigen Verbindungen vergröfsert wird, wenn man auf ihre alkalische Lösung

S. g. Proteïnverbindungen im Allgemeinen.

(1) Scheik. Ond. IV, 195; Repert. Pharm. [2] XLVII, 1. 145. 289; XLVIII, 1. 145; J. pr. Chem. XLIV, 488; Chem. Gaz. 1849, 12. 29. — (2) Diese Ansicht ist durch keine Bestimmung unterstützt, in welchem Verhältnifs Ammoniak und eine Säure des Schwefels bei der Zersetzung durch Kali sich bilden, und der Umstand, dafs ein Theil des Schwefels in Schwefelkalium übergeht, spricht dagegen; es ist in keiner Art nachgewiesen, dafs bei der Zersetzung durch Kali bei Abschlufs der Luft sich solche Säuren bilden, wie sie bei der Zersetzung eines solchen Sulfamids und eines solchen Phosphamids auftreten müfsten.

s. g. Proteïnverbindungen im Allgemeinen. schweflige Säure oder unterschweflige Säure einwirken läfst. Er bestimmt die Zusammensetzung des hypothetischen Proteïns, indem er von der Zusammensetzung des s. g. entschwefelten die dem Gehalt an Schwefel entsprechende Menge von S_2O_2 abzieht, und kommt zu dem Schlufs, das Proteïn sei nach der Formel $C_{36}H_{25}N_4O_{10} + 2\,HO$ zusammengesetzt. Weiter sucht er aus seinen Ansichten über den Zustand des Schwefels im Eiweifs die Einwirkung von Kali und von Chlor auf dasselbe zu erklären, und theilt seine Ansichten über die Verbindungen des Proteïns und des Eiweifses, über Prot-oxyproteïn, Tri-oxyproteïn u. s. w. mit; deren speciellere Mittheilung bei der Unsicherheit ihrer Grundlage unterlassen werden kann. — In einer Abhandlung über die Proteïnverbindungen des Pflanzenreichs (1) giebt Mulder für den Schwefelgehalt des Albumins aus Weitzen 1,04, aus Roggen 0,77 pC. Schwefel. Im übrigen verweisen wir auf diese Abhandlungen selbst, so wie auch auf eine über das Proteïn des Fleisches (2) und auf eine Uebersicht, wieviel Sulfamid und Phosphamid Mulder in verschiedenen s. g. Proteïnverbindungen annimmt (3).

De Vry (4) hat angegeben, dafs bei der Einwirkung von chloriger Säure auf Proteïn und Leim sich in Wasser lösliche Producte bilden, und nichts von dem, was Mulder durch die Einwirkung von Chlor auf Proteïn- oder Leimlösung erhielt und als chlorigs. Proteïn und chlorigs. Leim bezeichnete.

Schwefelgehalt thierischer Substanzen. Beim Erhitzen von Fibrin, Albumin, Caseïn u. s. w. mit Kalilauge tritt ein Theil des Schwefels an das Alkali unter Bildung von Schwefelkalium, ein anderer Theil bleibt mit der organischen Substanz verbunden, und verhält sich in dieser Hinsicht wie der Schwefel des Taurins. Th. Fleitmann (5) hat die Menge des austretenden Schwefels in

(1) Scheik. Ond. IV, 404; Arch. Pharm. [2] LV, 187; J. pr. Chem. XLIV, 503. — (2) Scheik. Ond. IV, 402; J. pr. Chem. XLIV, 505. — (3) Scheik. Ond. IV, 421; J. pr. Chem. XLV, 376. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXI, 248. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 380.

der Weise bestimmt, dafs er den Körper in verdünnter Kalilauge löste, mit frisch gefälltem Wismuthoxydhydrat 6 bis 8 Stunden digerirte, alsdann mit Essigsäure übersättigte und in dem abfiltrirten Schwefelwismuth durch Schmelzen mit Kali und Salpeter den Schwefel oxydirte. Er erhielt so für 100 Th. folgende Zahlen im Mittel : Schwefelgehalt thierischer Substanzen.

	Eierhäutchen	Fibrin	Krystallin	Albumin (aus Blut)	Casein
Totalgehalt an Schwefel	4,14	—	—	—	—
Austretender Schwefel	2,61	0,52	0,87	1,08	0,07

C. Schmidt (1) hat das specifische Gewicht mehrerer thierischer Substanzen bestimmt. Die untersuchten Substanzen hinterliefsen bei der Verbrennung Asche; die an ihnen unmittelbar gefundenen spec. Gew. sind unter A angegeben; er bestimmte die Zusammensetzung der Asche und das spec. Gewicht ihrer Bestandtheile und corrigirte das spec. Gew. der Substanzen für diesen Aschengehalt (die von ihm gefundenen Resultate stehen unter B), aber nach irrigen Formeln für den Zusammenhang zwischen dem spec. Gew. einer Mengung und dem ihrer Bestandtheile. Ein Ungenannter (2) hat darauf aufmerksam gemacht, und die Rechnung berichtigt (mit den unter C angegebenen Resultaten). Es wurde gefunden : Spec. Gew. thierischer Substanzen.

	A	B	C
für Blutkörperchen	1,2507	1,2090	1,239
„ Muskelfibrin	1,2833	1,2678	1,276
„ Albumin aus Hühnereiern	1,3144	1,2617	1,286
„ Sehnen	1,3011	1,2960	1,299

Auf unrichtige Formeln gestützt ist auch der Vorschlag von Schmidt (3), aus dem spec. Gew. des Serums und des defibrinirten Bluts den Gehalt an Albumin und Blutkörperchen zu berechnen.

Baumhauer (1) hat das Muskelgewebe verschiedener Fische untersucht. Die Muskelmasse wurde fein gehackt, Muskelgewebe der Fische.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 156; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 456. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 129; Schmidt's Zustimmung zu der Berichtigung daselbst LXXII, 175. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXI, 165. — (4) Scheik. Ond. IV, 293; Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 51. 129; J. pr. Chem. XLIV, 506; Pharm. Centr. 1849, 90.

Muskelgewebe der Fische. mit kaltem Wasser geknetet, so lange dieses etwas aufnahm, mit einer gröfseren Menge Wasser auf 80 bis 90° erhitzt, mit Essigsäure übergossen, dann mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, mit Alkohol und mit Aether ausgezogen und bei 120° getrocknet. Im Mittel gaben 100 Muskelgewebe vom Thunfisch (*Solea vulgaris N., Pleuronectes solea L.)* 1 pC. Asche, und, nach Abzug der Asche, 53,4 pC. Kohlenstoff, 7,15 Wasserstoff, 15,3 Stickstoff; von der Scholle (*Rhombus barbatus N., Pleuronectes rhombus L.)* 0,40 pC. Asche, und 53,4 pC. Kohlenstoff, 7,1 Wasserstoff, 15,3 Stickstoff. — Das wie oben angegeben behandelte, aber nicht mit Essigsäure ausgezogene Muskelgewebe des Schellfisches (*Merlangus vulgaris; Gadus merlangus L.)* ergab 1,25 pC., das mit Essigsäure ausgezogene 1,20 pC. Schwefel; das mit Essigsäure ausgezogene Muskelgewebe des Thunfisches 0,84 pC. Schwefel. — Nach der Lösung des Muskelgewebes in verdünnter Kalilauge und Fällung mit Essigsäure, Waschen des Niederschlags mit siedendem Wasser, Alkohol und Aether und Trocknen bei 120° wurden in einem solchen Präparat von dem Thunfisch 54,8 pC. Kohlenstoff und 7,0 Wasserstoff; von der Scholle 54,7 pC. Kohlenstoff, 7,1 Wasserstoff und 14,7 Stickstoff gefunden; vom Schellfisch 0,88 bis 1,06 pC. Schwefel. Baumhauer hat noch weitere Analysen der Niederschläge ausgeführt, welche durch Ammoniak in warm oder kochend bereiteten Lösungen von Muskelgewebe in Essigsäure hervorgebracht werden; bezüglich der specielleren Resultate wie auch der Reactionen der verschiedenen Lösungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Schleimhautepithelium. Die freien Oberflächen des Thierkörpers sind mit einer mehr oder minder mächtigen Schicht kernhaltiger Zellen überzogen, deren Gesammtheit ein organisirtes Gewebe darstellt, welches je nach den Oertlichkeiten seines Vorkommens verschiedene Namen erhalten hat und als gefäfs- und nervenlos bekannt ist. An der äufseren Hautoberfläche wird es als *Epidermis*, an den inneren freien Ober-

flächen und Höhlenwandungen aber als *Epithelium* bezeichnet. — Scherer (1) hatte schon früher die Elementarzusammensetzung der Epidermis ausgemittelt; Gorup-Besanez (2) hat nun auch die des Epitheliums, und zwar des Schleimhautepitheliums eines Wallfisches, wie es durch Schaben aus den Barten dieses Thieres erhalten wird, bestimmt. Unter dem Mikroscope zeigte es sich aus ausgebildeten Pflasterepithelien bestehend, die in ihrer Structur wie in ihrem chemischen Verhalten von denen des Menschen nicht abwichen. Nach wiederholter Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether, Trocknen und Zerreiben bildete es ein gelbweifses, electrisches, in Kalilauge schwer lösliches Pulver. Die alkalische Lösung gab mit Essigsäure eine im Ueberschufs der Säure lösliche Fällung; die letztere Lösung gab mit Ferrocyankalium einen Niederschlag. Kochende Salzsäure löste es mit blauer Farbe, ähnlich den eiweifsartigen Körpern. Die Analyse gab : Schleimhautepithelium.

	Epithelium Gorup-Besanez	Epidermis Scherer
Kohlenstoff	51,53	50,34
Wasserstoff	7,03	6,81
Stickstoff	16,64	17,22
Sauerstoff	22,32	25,63
Schwefel	2,48	nicht bestimmt.

Gorup-Besanez hält den Unterschied nicht für so grofs, dafs er einer Verschiedenheit beider Substanzen zugeschrieben werden könnte.

P. Iljenko (3) hat die Fäulnifsproducte des reinen aus Milch bereiteten Caseïns studirt. Es wurde mit Wasser übergossen an der Luft mehrere Sommermonate hindurch sich selbst überlassen. Die flüchtigen Producte seiner Zersetzung waren Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Buttersäure, Valeriansäure, und ein eigenthümlich riechender, nicht saurer, ölartiger, an der Luft sowie durch Säuren leicht veränder- Caseïn. Fäulnifsproducte desselben.

(1) Ann. Ch. Pharm. XL, 46. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXI, 49; Pharm. Centr. 1847, 818. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 264; Pharm. Centr. 1848, 3.

licher Körper. Seine Menge reichte zu einer näheren Untersuchung nicht hin. Auch in dem Limburger Käse bemerkten Iljenko und Laskowsky einen ähnlichen Stoff. Die nicht flüchtigen Fäulnifsproducte sind Leucin und Caseïn in löslichem Zustande. Die Löslichkeit des letzteren ist durch das Ammoniak vermittelt; Leucin und Valeriansäure sind von Liebig auch als Zersetzungsproducte des Caseïns durch schmelzendes Kali nachgewiesen worden.

Caseïn. Umwandlung in Fett.

Blondeau (1) hat die Veränderungen untersucht, welche der Roquefort-Käse in den Kellern erleidet, in welchen man ihn aufbewahrt bis er die im Handel an ihm gewünschten Eigenschaften hat. Er fand in ihm vor der Aufbewahrung nur etwa $\frac{1}{180}$ seines Gewichts an fetter Substanz; aber nach zweimonatlicher Aufbewahrung war fast alles Caseïn in ein butterähnliches, leicht verseifbares Fett übergegangen, welches bei 40° schmilzt, bei 80° siedet und gegen 150° hin zersetzt wird. Diese Umwandlung war mit der Entwickelung von Pilzen verbunden (Blondeau unterschied *Penicillium glaucum*, *Penicillium globulosum*, *Torvula viridis* und *Torvula aurantiaca)*, welche alle stickstoffhaltig sind. Fibrin erlitt unter denselben Umständen eine ähnliche Umwandlung.

Albumin aus Fisch- und Hühnerfleisch.

H. Weidenbusch (2) hat das Albumin des Hecht- und Hühnerfleisches untersucht. Es wurde durch Ausziehen von zerhacktem Hecht- und Hühnerfleisch mit Wasser, Erhitzen des Auszugs zum Sieden und Behandeln des abgeprefsten und mit Wasser gewaschenen Albumins mit Alkohol und Aether rein erhalten. Nahe übereinstimmende Analysen gaben im Mittel :

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Sauerstoff	Asche
Albumin v. Hecht:	52,6	7,3	16,5	1,6	21,8	0,2
„ „ Huhn:	53,2	7,0	15,7	1,6	22,3	0,2

(1) Compt. rend. XXV, 360; im Ausz. J. chim. méd. [3] IV, 80; Pharm. Centr. 1848, 378. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXI, 370; Pharm. Centr. 1847, 428.

Baumhauer (1) hat das lösliche Eiweifs der Fische untersucht. Der kalte wässerige Auszug aus dem gehackten Fischfleisch wurde bei 50° zum Coaguliren gebracht, das Coagulum mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und bei 120° getrocknet; das so dargestellte Präparat von der Scholle *(Rhombus barbatus N.; Pleuronectes rhombus L.)* enthielt 1,00 pC. Asche, 1,03 Schwefel und 0,72 Phosphor; das von dem Schellfisch *(Merlangus vulgaris; Gadus merlangus L.)* 0,50 pC. Asche, 1,31 Schwefel und keinen Phosphor. — Das Coagulum wurde in kochender Essigsäure gelöst und sodann Ammoniak zugesetzt, so dafs die Flüssigkeit noch sauer reagirte, der Niederschlag (A) mit siedendem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 120° getrocknet; er enthielt dann (von der Scholle) 0,37 pC. Asche, 54,4 Kohlenstoff, 7,0 Wasserstoff, 15,8 Stickstoff und (von dem Schellfisch) 1,5 Schwefel. — Das Coagulum wurde in verdünnter Kalilauge gelöst, einige Zeit bei 90° erhalten, anhaltend Luft hindurch geleitet, filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag (B) weiter wie der vorhergehende behandelt; er enthielt (von der Scholle) 0,5 pC. Asche, 54,7 Kohlenstoff, 7,0 Wasserstoff, 14,6 Stickstoff und (von dem Schellfisch) 1,1 Schwefel. Baumhauer betrachtet, Mulder's Ansichten folgend, den Niederschlag A als 10 $(C_{36}H_{27}N_4O_{10}) + 4 (SNH_2 + HO)$ (2), den Niederschlag B aber als 20 $(C_{36}H_{27}N_4O_{10} + HO) + 3 S_2O_2$. Lösliches Albumin der Fische.

Die Analysen des Vitellins durch Jones (3), Dumas und Cahours (4), Gobley (5) und Baumhauer (6) hatten nicht übereinstimmende Resultate ergeben; Noad (7) hat die Analyse dieses Körpers aufs Neue unternommen. Vitellin.

(1) Scheik. Onderzoek. IV, 322; J. pr. Chem. XLV, 120; Pharm. Centr. 1848, 858. — (2) Da das hypothetische Sulfamid durch Hinzutreten von Wasser gerade auf Ammoniak und unterschweflige Säure liefern kann, $(2 NH_3 + S_2O_2)$, so ist das Hindurchleiten von Luft nicht verständlich. — (3) Ann. Ch. Pharm. XL, 65. — (4) Ann. ch. phys. [3] VI, 385; Berzelius' Jahresber. XXIII, 590. — (5) Berzelius' Jahresber. XXVI, 914. — (6) Scheik. Ond. III, 272; Berzelius' Jahresber. XXVII, 674. — (7) Chem. Gaz. 1847, 409.

Vitellin. Zu der Darstellung desselben wurde das Gelbe hartgekochter Eier sorgfältig von dem Weifsen gesondert, zweimal mit kochendem Alkohol und dann wiederholt mit Aether behandelt, bis der letztere sich nicht mehr färbte und das Vitellin ganz weifs war. Bei Wiederholung von Baumhauer's Methode der Reindarstellung, das Vitellin in Essigsäure zu lösen und mit kohlens. Ammoniak zu fällen, erhielt er auf Zusatz des letztern so wenig Niederschlag, dafs er von dieser Methode abstand. In 100 Theilen des bei 100° getrockneten (durch Trocknen bei 130 bis 150° färbt es sich) Vitellins wurden gefunden :

Kohlenstoff	53,95	53,85	54,08
Wasserstoff	7,84	7,71	7,83
Stickstoff	13,02	12,60	—
Schwefel	1,85	1,50	—

Ueber den Schwefelgehalt von Pflanzenalbumin vgl. S. 836.

Legumin. Das Legumin hatten Scherer (1), Jones (2), Dumas und Cahours (3), Rochleder (4) und Rüling (5) analysirt, mit Resultaten, welche um mehr als 4 pC. Kohlenstoff und mehr als 3 pC. Stickstoff differirten. Noad (6) hat neue Analysen des Legumins veröffentlicht; seine Resultate stimmen mit denen von Jones am nächsten überein. Das Legumin war zum Theil aus Erbsen, zum Theil aus Bohnen dargestellt; beide Früchte wurden 24 Stunden lang mit Wasser zusammen stehen lassen, die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Stärkmehls durch Leinwand filtrirt, das Legumin mit Schwefelsäure niedergeschlagen, auf einem Filter mit destillirtem Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst, filtrirt, durch Essigsäure niedergeschlagen und ausgewaschen, mit Alkohol und mit Aether digerirt und getrocknet. Es wurden in 100 Theilen gefunden (der

(1) Ann. Ch. Pharm. XL, 1; Berzelius' Jahresber. XXII, 276. — (2) Ann. Ch. Pharm. XL, 65; Berzelius' Jahresber. XXII, 276. — (3) Ann. ch. phys. [3] VI, 385; Berzelius' Jahresber. XXIII, 591. — (4) Ann. Ch. Pharm. XLVI, 155; Berzelius' Jahresber. XXIV, 459. — (5) Ann. Ch. Pharm. LVII, 301. — (6) Chem. Gaz. 1847, 357; Pharm. Centr. 1847, 862.

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennen mit chroms. Bleioxyd, der Stickstoff durch Glühen mit Natron-Kalk, der Schwefel gar nicht bestimmt) : Legumin.

	Aus Erbsen				Aus Bohnen		
	b. 100° getr.	b. 100° getr.	b. 150° getr.	?	b. 100° getr.	b. 150° getr.	?
Kohlenstoff	52,76	52,79	54,40	—	53,57	55,05	—
Wasserstoff	7,88	7,89	7,53	—	7,79	7,59	—
Stickstoff	—	—	—	15,94	—	—	15,26

Andere Resultate fand Norton (1) für die Zusammensetzung des Legumins. Er bereitete dieses aus dem Mehl von gewöhnlichen grünen Erbsen und aus dem Mehl von stark ausgeprefsten süfsen Mandeln. Diese Substanzen wurden mit Wasser zusammengerieben, vieles Wasser zugesetzt, nach 12 bis 16 Stunden durch Leinwand und dann wiederholt durch Papier filtrirt, das Filtrat durch Essigsäure gefällt, der Niederschlag gewaschen, bei gelinder Wärme in verdünntem Ammoniak gelöst (um je stärkere Wärme und concentrirtere Ammoniakflüssigkeit angewandt wurden, um so dunklere Färbung trat ein), filtrirt, das Filtrat wiederum durch Essigsäure niedergeschlagen, und der Niederschlag wiederholt mit Alkohol und mit Aether ausgezogen. Wir geben unten die Mittel der unter sich wohl übereinstimmenden Analysen, nach Abzug der Asche auf 100 berechnet. 1) ist (bei 130° getrocknetes) Legumin aus Mandeln, welches vor dem Kochen mit Aether und Wasser in starkem Ammoniak gelöst war (es war fast weifs und enthielt 0,17 pC. Asche); 2) Legumin aus Mandeln, welches vor dem Auflösen in starker Ammoniakflüssigkeit mit Alkohol und mit Aether gekocht war (es war dunkel gefärbt und enthielt 0,35 pC. Asche); 3) Legumin aus Mandeln, welches nach dem Niederschlagen mit Essigsäure nur mit Alkohol und mit Aether gekocht und nicht in Ammoniak gelöst worden war (es war weifs und enthielt 0,55 Asche); 4) Legumin aus Erbsen, welches vor dem Kochen mit Alkohol und mit Aether in Ammoniak gelöst

(1) Sill. Am. J. [2] V, 22; Pharm. Centr. 1848, 241.

Legumin. worden war (es war fast weiſs und enthielt 0,77 pC. Asche); 5) Legumin aus Erbsen, welches nach dem Kochen mit Alkohol und mit Aether in Ammoniak gelöst worden war (es enthielt 1,23 pC. Asche). — Legumin aus Mandeln und aus Erbsen löst sich leicht in kaltem Wasser, und auf Zusatz von wenig Salz- oder Essigsäure bildet sich sogleich ein reichlicher Niederschlag; bei dem Kochen der Lösung des ersteren bildet sich sogleich ein reichlicher Niederschlag, während bei dem Kochen der Lösung des letztern sich kein solcher bildet; in Ammoniak sind beide löslich; die Lösung des ersteren wird durch essigs. Bleioxyd gefällt, die des letztern nur getrübt. — In dem Hafer ist in geringer Menge eine ähnliche, durch Wasser ausziehbare Substanz enthalten, welche aber durch verdünnte Salz- oder Essigsäure nicht sogleich, sondern nur allmälig gefällt wird, und nicht sogleich bei dem Kochen, sondern erst bei dem Abkühlen einen Niederschlag giebt, sich in Ammoniak löst, und durch essigs. Bleioxyd gefällt wird; dieser Körper, für welchen Johnston die Bezeichnung *Avenin* vorschlug, zeigte die unter 6) angegebene Zusammensetzung (nach Abzug der Asche, von welcher er 0,75 pC. enthielt). Nach Ausziehung des Avenins aus dem Hafer gab dieser mit verdünntem Ammoniak eine braune Lösung, welche filtrirt und mit Essigsäure gefällt wurde. Der hellbraune Niederschlag, in verdünntem Ammoniak gelöst, mit Essigsäure wieder niedergeschlagen, und mit Alkohol und Aether gekocht, ergab nach Abzug der Asche die Zusammensetzung 7) (er war dann bräunlich-weiſs und enthielt 0,86 pC. Asche); war die Lösung in Ammoniak mit Alkohol und mit Aether gekocht hingegen die Zusammensetzung 8) (er enthielt dann gleichfalls 0,86 pC. Asche, war aber heller gefärbt als der vorhergehende). Die Stickstoffbestimmungen geschahen nach Dumas', die Phosphorbestimmungen nach Berthier's Methode, die Schwefelbestimmung durch Oxydation mittelst Erhitzen der Substanz mit kaustischem Natron.

Legumin.

	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)
Kohlenstoff	50,50	50,97	49,16	50,72	50,57	52,36	53,27	51,82
Wasserstoff	6,56	6,64	6,51	6,56	6,90	6,85	6,94	6,86
Stickstoff	17,33	17,15	17,43	15,77	16,84	14,76	16,81	16,39
Sauerstoff	24,24	24,40	24,27	23,87	23,70	24,16	21,56	22,82
Schwefel	0,32	0,27	0,41	0,77	0,33	1,06	0,59	1,11
Phosphor	1,05	0,57	2,21	2,31	1,66	0,81	0,83	1,00

Norton schliefst sich Mulder's Ansicht (S. 835) an, dafs der Schwefel und der Phosphor in Form von Amiden von der Zusammensetzung der vorhergehenden Substanzen in Abzug zu bringen seien, und dafs das Legumin der Erbsen und das Avenin als Proteïnoxyde zu betrachten seien.

Leim.

Hunt (1) hat vorgeschlagen, für die Zusammensetzung des Leims die Formel $C_{24}H_{20}N_4O_8$ anzunehmen; derselbe sei eine amidartige Verbindung der Cellulose oder des Stärkmehls, $2\,(C_{12}H_{10}O_{10}) + 4\,NH_3 - 12\,HO = C_{24}H_{20}N_4O_8$. — —

Glycocoll.

Laurent (2) hat die Ansicht ausgesprochen, das Glycocoll (Leimzucker; $C_4H_5NO_4$) lasse sich als eine Amidsäure betrachten, und zwar der Säure, welche Horsford durch Einwirkung oxydirender Mittel aus dem Glycocoll erhalten und (mit Baryt verbunden) als nach der Formel $C_3H_3O_6$ zusammengesetzt betrachtet hatte, für welche aber Gerhardt die Formel $C_4H_3O_5$ vorgeschlagen hatte (NH_4O, $C_4H_3O_5 - 2\,HO = C_4H_5NO_4$). Laurent schlägt für letztere Säure die Bezeichnung Glycolsäure vor, wo dann das Glycocoll nach seinen Ansichten als Glycolamsäure zu benennen wäre.

Glycocoll, in concentrirter Salpetersäure gelöst und mit Stickoxydgas behandelt, giebt nach Strecker (3) eine stickstofffreie Säure, deren Zusammensetzung nach ihm wahrscheinlich $C_4H_4O_6$ (als s. g. Hydrat) ist. Sie wäre also die im Vorstehenden als Glycolsäure bezeichnete Säure.

(1) Sill. Am. J. [2] V, 74; VI, 259. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 110; J. pr. Chem. XLV, 168. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 55.

Hunt (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs nach Gerhardt's Annahme für die Zusammensetzung der Kakodylsäure (des Alkargens) eine einfache Beziehung zwischen dieser und dem Glycocoll bestehe, sofern dann erstere Arsen an der Stelle von Stickstoff in dem letzteren enthalte.

Leucin. Das Leucin ist nach Gerhardt und Laurent (2) nach der Formel $C_{12}H_{13}NO_4$ zusammengesetzt; es enthält also 1 At. Wasserstoff mehr, als Mulder berechnete. Die salpeters. Verbindung ist $= C_{12}H_{13}NO_4, NO_5, HO$; die salzs. $= C_{12}H_{13}NO_4, ClH$. Das Leucin gehört in dieselbe Reihe wie das Glycocoll und das Sarkosin :

$C_2H_3NO_4$	—
$C_4H_5NO_4$	Glycocoll
$C_6H_7NO_4$	Sarkosin
$C_8H_9NO_4$	—
$C_{10}H_{11}NO_4$	—
$C_{12}H_{13}NO_4$	Leucin

Das Leucin giebt nach Liebig beim Schmelzen mit Kali Valeriansäure, Ammoniak und Wasserstoff; das Sarkosin müfste Essigsäure, das Glycocoll Ameisensäure geben.

Cahours (3) hat zu gleicher Zeit mit den vorgenannten Mulder's Angabe bestätigt, dafs Braconnot's Aposepedin oder Proust's Käseoxyd nichts anderes als Leucin ist. Er findet dafür dieselbe Formel wie Laurent und Gerhardt (4). Er zeigt aufserdem, dafs das Thialdin als Leucin betrachtet werden kann, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist (Leucin $= C_{12}H_{13}NO_4$, Thialdin $= C_{12}H_{13}NS_4$).

Die Zersetzung des Leims durch zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure war 1846 durch Schlieper (5) unter-

(1) Sill. Am. J. [2] IV, 266; Chem. Gaz. 1847, 386. — (2) Compt. rend. XXVII, 256; Ann. ch. phys. [3] XXIV, 321; J. pharm. [3] XIV, 311; Pharm. Centr. 1848, 791. — (3) Compt. rend. XXVII, 265; J. pr. Chem. XLV, 350; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 364; Pharm. Centr. 1848, 811. — (4) Mulder's (Scheik. Ond. V, 371; Pharm. Centr. 1849, 488) erneuerte Angabe, dafs das Leucin doch nur 12 At. Wasserstoff enthalte, ist nicht richtig; im Laboratorium zu Giefsen durch Strecker ausgeführte Analysen haben gleichfalls bewiesen, dafs es 13 At. Wasserstoff enthält. — (5) Ann. Ch. Pharm. LIX, 1; Berzelius' Jahresber. XXVII, 646.

sucht worden. Umfassende Untersuchungen über die Zersetzungsproducte des Caseïns, Albumins, Fibrins und Leims durch Manganhyperoxyd und Chromsäure unter der Mitwirkung von Schwefelsäure sind nun durch Guckelberger (1) ausgeführt worden. Zersetzungsproducte von Caseïn, Albumin, Fibrin und Leim.

Caseïn mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure. Das Caseïn war dargestellt durch Gerinnenlassen abgerahmter Milch, Abwaschen und Auspressen der Molken, Eintragen derselben in eine auf 60 bis 80° erhitzte verdünnte Lösung von kohlens. Natron, mehrstündiges Verweilen der entstehenden Lösung bei dieser Temperatur, Entfernen der sich bildenden Haut, Fällen der nur noch wenig trüben Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, wiederholtes Anrühren des hierbei gebildeten Coagulums mit heifsem Wasser, und Auspressen; das so dargestellte Caseïn enthielt nur noch Spuren von Fett, so dafs eine weitere Reinigung unterbleiben konnte. 1 Th. desselben wurde fein gepulvert in eine auf 40 bis 50° wieder erkaltete Mischung von 4½ englischer Schwefelsäure mit 9 Wasser unter Umrühren eingetragen, wo nach einigen Stunden vollkommene Lösung eintrat und der geringe Rest von Fett oben schwamm und leicht abgenommen werden konnte; die Lösung wurde am folgenden Tag mit 10 Wasser verdünnt und im Destillirgefäfs mit 3 Braunstein gut gemischt, dann noch 11 Wasser zugesetzt und destillirt. Das Destillirgefäfs mufs von Glas und zur möglichsten Vermeidung des Uebersteigens von der Mischung nur zur Hälfte erfüllt sein. Das zuerst übergehende Destillat besitzt einen eigenthümlichen scharfen Geruch; später wird der Geruch milder und erinnert zuletzt an Blausäure oder Bittermandelöl; doch konnte Blausäure in dem Destillat nicht nachgewiesen werden. Das Destillat wurde zur Trennung der sauren Bestandtheile mit kohlens. Kalk geschüttelt, und von der neutralen Flüssigkeit etwa die Hälfte abdestillirt.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIV, 39; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 17. 34. 53; Chem. Gaz. 1848, 89. 114; J. pharm. [3] XIII, 130.

Zersetzungsproducte von Caseïn, Albumin, Fibrin und Leim.

Dieses, die *nicht sauren Producte* enthaltende, Destillat war neutral, säuerte sich jedoch bald an der Luft; bei wiederholter Rectification wurde zuletzt eine milchige Flüssigkeit erhalten, auf welcher eine Schicht eines leichteren gelben Oels von scharfem Geruche schwamm; aus der von diesem leichteren Oel getrennten milchigen Flüssigkeit schieden sich nach einiger Zeit einige Tropfen eines schwereren Oels, welche sich an der Luft in eine weiſse krystallinische Masse verwandelten. Vorsichtige Rectification des leichteren gelben Oels im Wasserbad ergab folgende Substanzen. Bei 40 bis 50° ging ein Destillat über, aus welchem das *Aldehyd der Essigsäure* ($C_4 H_4 O_2$; beobachteter Siedepunkt 23 bis 28°, spec. Gew. 0,796 bei 15°) und seine Ammoniakverbindung dargestellt werden konnten. — Bei 65 bis 70° gieng ein Destillat über, welches mit Chlorcalcium entwässert einen zwischen 40 und über 70° veränderlichen Siedepunkt hatte; das hierbei zwischen 50 und 70° Uebergehende hatte noch keinen constanten Siedepunkt; das bei der letzten Rectification zwischen 55 und 60° Uebergegangene war eine farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,79 spec. Gew. bei 15°, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, neutral, aber an der Luft langsam, mit Platinschwarz ziemlich rasch sauer werdend, durch Kali nicht verändert werdend und mit salpeters. Silberoxyd keinen Metallspiegel gebend, deren Zusammensetzung mit der des *Aldehyds der Metacetonsäure*, $C_6H_6O_2$, übereinstimmte und deren Dampfdichte (2,17 gefunden, 2,01 berechnet) dieser Formel unter Voraussetzung einer Condensation auf 4 Vol. entsprach; die mit Platinschwarz gebildete Säure ging verloren, das oben angegebene Verhalten zu Kali und Silberlösung entspricht nicht dem der Aldehyde im Allgemeinen, und es konnte auch eine Verbindung mit Ammoniak nicht erhalten werden. — Die in dem Destillationsgefäſs rückständige Flüssigkeit zeigte sich nun in zwei Schichten, eine untere wässerige und eine obere gelbe ölartige, getheilt; bei 100° destillirte ein farb-

loses, in Wasser wenig lösliches Oel über, das *Aldehyd der Buttersäure*, $C_8H_8O_2$, vom Siedepunkt 68 bis 73°, spec. Gew. 0,8 bei 15°, ätherartigem, etwas stechendem Geruch und brennendem Geschmack. Diese Flüssigkeit mischt sich mit Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen, färbt sich mit Aetzkali braun, und mit concentrirter Schwefelsäure blutroth. Sie bildet mit wässerigem Ammoniak eine in Wasser fast unlösliche weifse krystallinische (unter dem Mikroscop als spitze rhombische Oktaëder erscheinende) Verbindung, welche bei langsamem Verdunsten der alkoholischen oder ätherischen Lösung in Form ziemlich grofser tafelförmiger Krystalle erhalten werden kann, von der Zusammensetzung $NH_3, C_8 H_8 O_2 + 10 HO$. Diese hält sich an trockner Luft unverändert, an feuchter aber wird sie braun; langsam erhitzt schmilzt sie ohne Ammoniakentwicklung, etwas stärker erhitzt siedet sie und beschlägt die kälteren Theile des Gefäfses mit Tröpfchen, die in der Kälte fest werden (bei rascher Erhitzung findet sogleich Ammoniakentwickelung statt); Kalilauge bewirkt in der Kälte keine Entwicklung von Ammoniak; wird sie mit Silberlösung erwärmt so bildet sich ein Metallspiegel; durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die alkoholische Lösung entsteht wahrscheinlich eine dem Thialdin analoge Basis; in Wasser vertheilt, mit gesättigter kalter Alaunlösung bis zu saurer Reaction vermischt und destillirt giebt diese Ammoniakverbindung eine Flüssigkeit, auf welcher der Körper $C_8 H_8 O_2$ wieder isolirt und rein schwimmt. Dieser letztere Körper bildet an der Luft und sogleich bei dem Kochen mit Silberoxyd Buttersäure; er unterscheidet sich von dem durch Chancel (1) als *Butyral* beschriebenen (bei trockener Destillation von butters. Kalk erhaltenen) und damit isomeren Körper durch das Verhalten zu Ammoniak und durch den Siedepunkt. — Der Rückstand der zu rectificirenden Flüssigkeit gab endlich noch stärker (über

Zersetzungsproducte von Casein, Albumin, Fibrin und Leim.

(1) J. pharm. [3] VII, 113; Berzelius' Jahresber. XXV, 803.

Zersetzungsproducte von Casein, Albumin, Fibrin und Leim.

freiem Feuer) erhitzt zuerst noch etwas von der vorhergehenden Substanz, zuletzt aber im Wasser untersinkende Tropfen, deren Identität mit Bittermandelöl (Siedepunkt 180 bis 183°; spec. Gew. 1,038 bei 15°; das Bittermandelöl sowohl als die aus ihm sich bildende Benzoësäure wurden analysirt) aufser Zweifel gestellt wurde.

Zur Auffindung der *Säuren* wurde die Flüssigkeit, welche nach Abdestilliren der nicht sauren Producte rückständig war und die Kalksalze dieser Säuren enthielt (vgl. S. 847), durch Abdampfen auf ein kleineres Volum gebracht, durch kohlens. Natron gefällt, und das Filtrat (eine Lösung der Natronsalze) im Wasserbad bis zu dünner Syrupconsistenz eingedampft. Bei dem Erkalten trat eine reichliche Krystallisation von *essigs.* Natron ein; die Mutterlauge gab bei weiterem Verdunsten in gelinder Wärme noch eine Krystallisation, welche zum gröfsten Theil aus essigs. Natron bestand, untermischt mit tafelartigen Krystallen eines andern, in Weingeist unlöslichen, Natronsalzes, als dessen Säure *Ameisensäure* nachgewiesen wurde. Die Mutterlauge der letzteren Krystallisation wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1 concentrirter Säure auf 2 Wasser) versetzt und einen Tag ruhig stehen gelassen, wo sich über der wässerigen Lösung von schwefels. Natron ein bräunliches Oel ausschied, welches einige Male mit einem gleichen Volum Wasser geschüttelt wurde um die darin enthaltene leichter lösliche Buttersäure von der Valeriansäure, die sich dem Geruch nach deutlich erkennen liefs, zu trennen; das Waschwasser und die wässerige Lösung von schwefels. Natron wurden vereinigt, mit kohlens. Natron gesättigt, im Wasserbad zur Trockne eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und so ein fast farbloses Oel abgeschieden. Das letztere begann etwas über 100° zu sieden; die zwischen 100 und 130° übergegangene Flüssigkeit gab mit Ammoniak gesättigt und kochend mit salpeters. Silberoxyd versetzt (metallisches Silber schied sich hier ab) bei dem Erkalten das Doppelsalz von essigs. und metacetons.

Silberoxyd; bei 130° zeigte der Siedepunkt einige Beständigkeit, und was zwischen 130 und 140° überging, wurde als *Metacetonsäure* nachgewiesen; zwischen 160 und 165° endlich ging *Buttersäure* über. Mit dem Rückstand wurde das Destillat der vorher erwähnten bräunlichen Säure vermischt (gegen das Ende der Destillation der letztern zeigte sich im Hals der Retorte ein weifser krystallinischer Sublimat, welcher als *Benzoësäure* erkannt wurde), das Ganze mit Barytwasser gesättigt und über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen; zuerst krystallisirte *caprons.* Baryt in halbkuglichen Drusen, dann *valerians.* Baryt in perlmutterglänzenden Blättchen, und endlich butters. Baryt in concentrisch gruppirten durchsichtigen Säulchen.

Zersetzungsproducte von Caseïn, Albumin, Fibrin und Leim.

Caseïn mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure. Zweckmäfsig löst man 1 Caseïn in 3 Schwefelsäure, die mit 6 Wasser verdünnt ist, setzt diese Flüssigkeit zu einer Lösung von 2 chroms. Kali in 20 Wasser, und mäfsigt die sogleich lebhaft eintretende Reaction durch Zusatz von noch 4 Wasser; die Destillation geht sodann ruhig, und ohne dafs Uebersteigen erfolgt, vor sich. Das Destillat besitzt einen betäubenden blausäureähnlichen Geruch und einen kirschlorbeerwasserähnlichen Geschmack, reagirt sauer und ist getrübt durch eine Menge feiner weifser Flocken. Es enthält reichlich Blausäure, kein Aldehyd; zur Entfernung der Blausäure wurde es mit Quecksilberoxyd geschüttelt und rectificirt (wodurch aber der blausäureähnliche Geruch nicht ganz verschwand); das jetzt erhaltene Destillat wurde mit kohlens. Kalk neutralisirt und rectificirt, wobei ein trübes wässeriges Destillat mit einer oben aufschwimmenden Schicht eines farblosen Oels erhalten wurde. Die Rectification der trüben wässerigen Schicht gab noch mehr von dem letztern Oel, mit dessen Abscheidung auch der blausäureähnliche Geruch verschwunden war; der Rückstand in der Retorte war fast milchweifs und besafs einen zimmtölartigen Geruch, welcher einem in der Kälte als schweres farbloses Oel sich absetzenden Körper zugehörte. Letzterer wurde in zu

Zersetzungsproducte von Caseïn, Albumin, Fibrin und Leim.

geringer Menge für eine genauere Untersuchung erhalten; er färbt sich mit concentrirter Salpetersäure gelb, und Kalilauge dieser Mischung zugesetzt färbt sie dunkelpurpurroth.

Bei der Destillation des leichteren, farblosen, mit Chlorcalcium entwässerten, Oels kam es schon unter 70° ins Sieden, aber erst zwischen 120 und 130° blieb der Siedepunkt etwas beständiger. Aus dem unterhalb 90° Ueberdestillirenden konnte durch wiederholte Rectification und abgesondertes Auffangen des zuerst Uebergehenden eine zwischen 55 und 60° siedende Substanz erhalten werden, welche mit der S. 848 besprochenen $C_6H_6O_2$ identisch befunden wurde. — Den gröfsern Theil des zwischen 120 und 140° Ueberdestillirenden bildet eine stickstoffhaltige Substanz, welche durch wiederholte Rectification (unter jedesmaliger Entfernung des zuerst und zuletzt Uebergehenden) farblos und rein erhalten wurde. Sie zeigt dann den Siedepunkt 125 bis 128°, das spec. Gew. 0,813 bei 15°, die Zusammensetzung $C_{10}H_9N$; die Dampfdichte wurde = 2,892 gefunden, die Rechnung giebt unter Voraussetzung einer Condensation auf 4 Volume 2,877; sie hat einen bittermandelölartigen Geruch, einen aromatisch-bitteren und brennenden Geschmack; sie löst sich etwa in dem vierfachen Volum Wasser, in Alkohol und in Aether nach allen Verhältnissen; sie brennt mit weifser Flamme ohne zu rufsen; mit Kalilauge entwickelt sie Ammoniak, und wenn dann die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt wird, so scheiden sich Oeltröpfchen aus, welche abdestillirt stark sauer sind und nach Valeriansäure riechen; Valeriansäure bildet sich auch, wenn diese Substanz sogleich mit Schwefelsäure destillirt wird. Diese stickstoffhaltige Verbindung ist also identisch mit dem durch Schlieper (1) bei der Zersetzung des Leims mit Chromsäure erhaltenen *Valeronitryl.* — In dem Theil der Flüssigkeit von der Dar-

(1) Ann. Ch. Pharm. LIX, 15; Berzelius' Jahresber. XXVII, 649.

stellung des Valeronitryls, welcher über 128° siedet, wurde die Anwesenheit einer geringen Menge von *Bittermandelöl* wahrscheinlich gemacht. Zersetzungsproducte von Caseïn, Albumin, Fibrin und Leim.

Die aufser der *Blausäure* noch gebildeten Säuren wurden wie vorher (S. 850) angegeben von einander getrennt; bei der Entfernung der Blausäure durch Quecksilberoxyd gab sich durch Reduction des letztern eine geringe Menge von *Ameisensäure* zu erkennen. Vor dem Eindampfen der Natronsalze zur Syrupconsistenz wurde durch verdünnte Schwefelsäure eine reichliche Quantität *Benzoësäure* ausgefällt; aus der mit kohlens. Natron wieder gesättigten und dann zur Syrupconsistenz abgedampften Flüssigkeit krystallisirte zuerst eine reichliche Menge von *essigs.* Natron, aus der Mutterlauge wurde *Valeriansäure* und *Buttersäure* abgeschieden.

Guckelberger vergleicht die Producte der Einwirkung von Manganhyperoxyd und Schwefelsäure und von Chromsäure auf Caseïn. Er zeigt, dafs die Einwirkung in beiden Fällen gleichartiger ist als sie auf den ersten Blick erscheint, und dafs die Verschiedenartigkeit hauptsächlich darauf beruht, dafs bei Anwendung von Manganhyperoxyd die *Säuren*, Ameisensäure und Valeriansäure z. B., zum Vorschein kommen (der Rückstand von der Destillation mit Manganhyperoxyd entwickelt bei der Sättigung mit Kalk eine bedeutende Menge Ammoniak), bei der Anwendung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure hingegen die *Nitryle dieser Säuren* (Blausäure läfst sich als Formylnitryl, $NH_4O, C_2HO_3 - 4HO = NC_2H$, betrachten; der Rückstand von der Destillation mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure entwickelt mit Kalk kaum eine Spur von Ammoniak).

Albumin, Fibrin und Leim mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure. Das Fibrin, durch Schlagen von frisch gelassenem Blut erhalten, wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen bis dieses farblos abflofs, dann noch einigemale mit heifsem Wasser übergossen und stark ausgeprefst;

Zersetzungsproducte von Caseïn, Albumin, Fibrin und Leim. mageres Pferdefleisch, welches wiederholt mit Wasser ausgezogen und zuletzt ausgekocht worden war, gab dieselben Producte. — Das Albumin war aus Blut dargestellt, das durch Schlagen von Fibrin befreit worden war; die Blutkörperchen wurden durch eine gesättigte Lösung von schwefels. Natron abgeschieden, und das kaum noch röthliche Filtrat durch Erhitzen coagulirt; das Coagulum wurde ausgeprefst, und wiederholt mit heifsem Wasser übergossen und ausgeprefst. — Der Leim war eine von den besseren Sorten des Handels. — Die Mischungsverhältnisse und das Verfahren überhaupt waren wie bei dem Caseïn angegeben.

Die Destillate dieser Substanzen mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure liefsen sich dem Geruch nach weder unter sich noch von dem mit Caseïn erhaltenen unterscheiden. Sie reagirten sämmtlich sauer und enthielten keine Blausäure. Nachgewiesen wurden darin *Aldehyd der Essigsäure* in geringer Menge (mit Leim gar nicht), der oben (S. 848) besprochene Körper $C_6H_6O_2$, *Aldehyd der Buttersäure* (am reichlichsten mit Fibrin), *Bittermandelöl;* von Säuren *Ameisensäure* und *Essigsäure* (im Vergleich zu den übrigen in vorherrschender Menge), *Buttersäure* (vorzugsweise mit Fibrin), *Valeriansäure* (vorzugsweise mit Leim), und *Benzoësäure* in geringer Menge.

Albumin, Fibrin und Leim mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure gaben völlig gleiche Producte wie Caseïn. Die Destillate waren reich an Blausäure; Benzoësäure und Essigsäure fanden sich am reichlichsten; das Fibrin ergab mehr Buttersäure als das Albumin und selbst das Caseïn.

Harnstoff. Millon (1) hat gefunden, dafs der Rückstand bei dem Eintrocknen des *Humor vitreus* von Ochsenaugen (welcher 1,63 pC. der Flüssigkeit beträgt) 20 bis 35 pC. Harnstoff enthält, und aufserdem nur Chlornatrium zu enthalten scheint. Der *Humor vitreus* des Menschen- und des Hundeauges hat dieselbe Zusammensetzung. Auch in dem *Humor aqueus* ist Harnstoff und Chlornatrium enthalten. —

(1) Compt. rend. XXVI, 121; Pharm. Centr. 1848, 192.

Wöhler (1) konnte in dem *Humor vitreus* von 50 Kalbsaugen den Harnstoff mit Sicherheit nachweisen. Harnstoff.

Ueber die Darstellung von Harnstoff vergl. S. 476, über seine Bildung aus knalls. Kupferoxyd-Ammoniak bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff S. 488.

Pelouze (2) hatte gefunden, dafs der salpeters. Harnstoff bei dem Erhitzen auf 140° ein Gasgemenge von 1 Vol. Stickstoff auf 2 Vol. Kohlensäure entwickelt, unter Zurücklassung von salpeters. Ammoniak und Harnstoff; bei stärkerem Erhitzen zerfalle das salpeters. Ammoniak in Stickoxydul und Wasser, der Harnstoff bilde kohlens. Ammoniak, aber keine Cyanursäure, sondern eine geringe Menge einer andern schwerlöslichen Säure, deren Zusammensetzung wahrscheinlich $C_2H_3N_2O_4$ sei. Wiedemann (3) fand, dafs bei Erhitzung des geschmolzenen salpeters. Harnstoffs auf 152° sich plötzlich viel Kohlensäure und Stickoxydul mit Dämpfen von kohlens. Ammoniak entwickelt, wobei die Temperatur auch nach Entfernung der Wärmequelle auf fast 200° steigt, und dafs in dem Rückstand aufser salpeters. Ammoniak eine Säure (im Gewicht von etwa $\frac{1}{16}$ des angewandten salpeters. Harnstoffs) enthalten ist, welche er nach der Zusammensetzung nnd nach den Reactionen für Cyanursäure erkannte (er untersuchte auch das Salz derselben, welches durch Fällen einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung mit einer Lösung von Cyanursäure in überschüssigem Ammoniak als violetter Niederschlag erhalten wird, und fand die Zusammensetzung desselben = CuO, NH_4O, HO + $C_6N_3O_3$ nach der bisherigen Ansicht über die Constitution der Cyanursäure, CuO, NH_4O, $C_6HN_3O_4$ nach Wöhler's S. 489 angeführter Ansicht). Wird der

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 128. — (2) Ann. ch. phys. [3] VI, 65; Berzelius' Jahresber. XXIII, 642. — (3) Dissertatio de novo quodam corpore ex urea producto, Berol. 1847; Pogg. Ann. LXXIV, 67; J. pr. Chem. XLIII, 271; Pharm. Centr. 1848, 278; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 324. Frühere Anzeige der Resultate: Berl. Acad. Ber. 1847, 223; J. pr. Chem. XLII, 255; Pharm. Centr. 1848, 30.

Harnstoff. Rückstand in heifsem salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, so krystallisirt bei dem Erkalten ein Theil der Cyanursäure heraus; wird der andere Theil aus der Mutterlauge durch basisch-essigs. Bleioxyd gefällt, die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom überschüssig zugesetzten Bleioxyd befreit und das Filtrat eingedampft, so bildet sich bei einer Concentration, wobei das salpeters. Ammoniak noch nicht auskrystallisirt, eine geringe Menge kleiner weifser Krystalle eines Körpers, welcher von Wiedemann als *Biuret* bezeichnet wird. Leichter und in gröfserer Menge kann man dieses so darstellen, dafs man Harnstoff längere Zeit auf 150 bis 170° erwärmt, die breiig gewordene Masse mit wenig Wasser auskocht, filtrirt, das Filtrat mit basisch-essigs. Bleioxyd fällt, wieder filtrirt, die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von Bleioxyd befreit, aufkocht und zur Krystallisation eindampft. Das Biuret ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; aus ersterem krystallisirt es mit der Zusammensetzung $C_4H_5N_3O_4 + 2\,HO$ (das Wasser entweicht in trockner Luft oder bei 100°), aus letzterem wasserfrei. Es löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure und nicht zu starker Salpetersäure. Seine Lösung wird durch Metallsalze, Gerbsäure oder Gallussäure nicht gefällt. Mit Kupferoxyd und Kali giebt es eine rothe Lösung, aus welcher eine noch nicht näher untersuchte Verbindung krystallisirt erhalten werden kann. Bei dem Erhitzen schmilzt es, entwickelt Ammoniak, und erstarrt dann zu Cyanursäure. Seine Entstehung aus Harnstoff läfst sich so deuten, dafs 2 Aequiv. Harnstoff die Elemente von 1 Aequiv. Ammoniak verlieren. Als Biuret bezeichnete es Wiedemann in Beziehung auf Berzelius' Ansicht, der Harnstoff sei eine Verbindung von 1 Aequiv. Urenoxyd (C_2HNO_2) mit 1 Aequiv. Ammoniak, wo denn das Biuret sich als eine Verbindung von 2 Aequiv. Urenoxyd mit 1 Aequiv. Ammoniak betrachten liefse. Dafs das Biuret nicht cyanurs. Harnstoff ist, zeigte Wiedemann noch dadurch, dafs er letztere Verbindung nach Kod-

weifs' (1) Angabe durch Kochen von Harnstofflösung mit Cyanursäure bereitete, und dafür die Zusammensetzung $C_8H_7N_5O_8$ fand. Harnstoff.

Als dem Harnstoff ($C_2H_4N_2O_2$) homologe Substanzen betrachtet Wurtz (2) die oben besprochenen Verbindungen $C_4H_6N_2O_2$ (S. 679), $C_6H_8N_2O_2$ (S. 679 und 691) und $C_{10}H_{12}N_2O_2$ (S. 692), deren Zusammensetzung sich von der des erstern um C_2H_2 oder ein Multiplum davon unterscheidet. Laurent (3) spricht sich dagegen aus, sofern zur Homologie auch Analogie der Zersetzungsproducte gehöre.

Thierchemie. Zusammensetzung des Hühnerei's.

Gobley hat seine Untersuchungen über das Hühnerei, deren frühere Resultate er bereits 1845 veröffentlichte (4), weiter fortgesetzt (5), mit Berücksichtigung der von Sacc (6) dagegen erhobenen Einwürfe und mit Vergleichung des Eigelbs mit der Gehirnsubstanz. Wir theilen von dieser ausführlichen Untersuchung hier die Folgerungen mit, welche Gobley selbst aus ihr zieht. Das Fett des Eigelbs bestehe, Gobley's früherer Angabe entsprechend, aus zwei verschiedenen Substanzen, einem fetten Oele oder Eieröl und einem weichen unschmelzbaren Körper, welchen er als viscöse Substanz bezeichnet; der Phosphorgehalt komme ausschliefslich der letzteren zu. Oelsäure, Margarinsäure, Phosphoglycerinsäure, Milchsäure und s. g. Fleischextract seien Bestandtheile des Eigelbs, und nicht Oxydationsproducte, die sich während der Untersuchung bilden. Die viscöse Substanz sei nicht (wie Gobley früher annahm) eine Verbindung von Oelsäure, Margarinsäure und Phosphoglycerinsäure mit Ammoniak, sondern ein zusam-

(1) Pogg. Ann. XIX, 1. — (2) In der S. 691 unter (2) angeführten Abhandlung. — (3) Compt. rend. XXVII, 257. — (4) Instit. 1845, 387; Berzelius' Jahresber. XXVI, 912. — (5) J. pharm. [3] XI, 409; XII, 5; Pharm. Centr. 1847, 584. — (6) Compt. rend. XXII, 649.

Zusammensetzung des Hühnerei's.

mengesetzter Körper, aus welchem zwei Stoffe abgeschieden werden können, deren einen Gobley vorläufig als phosphorhaltige Substanz, den andern als Cerebrinsubstanz bezeichnet. Die phosphorhaltige Substanz, welche bei der Entwicklung des Thieres den von Fremy (1) bei der Untersuchung des Gehirnfetts gefundenen und als Phosphorölsäure bezeichneten Körper bilde, zersetze sich mit Säuren und Alkalien, unter dem Einflufs von Wasser oder von Alkohol und ohne Mitwirkung von Sauerstoff, zu Oelsäure, Margarinsäure und Phosphoglycerinsäure. Die Phosphorölsäure zeige die gröfste Analogie mit dieser phosphorhaltigen Substanz, und gebe unter den eben angeführten Umständen, aber schwieriger, die eben genannten Säuren als Zersetzungsproducte. Die Cerebrinsubstanz sei ähnlich, wenn nicht identisch, mit dem von Fremy (2) als Cerebrinsäure bezeichneten Körper. — Für das Eigelb giebt Gobley jetzt als Resultate seiner früheren und neueren Untersuchungen folgende Zahlen als die procentische Zusammensetzung ausdrückend:

Wasser	51,486	Cerebrinsubstanz	0,300
Vitellin	15,760	Chlorammonium	0,034
Margarin u. Olein	21,304	Chlornatrium, Chlorkalium u. schwefels. Kali	0,277
Cholesterin	0,438	Phosphors. Kalk u. Magnesia	1,022
Phosphorhaltige Substanz (nämlich 7,226 Oel- und Margarinsäure und 1,200 Phosphoglycerinsäure)	8,426	Alkoholextract o. Fleischextract	0,400
		Farbstoff, Spuren v. Eisen u. Milchsäure	0,553

Winckler (3) hatte aus dem Weifsen von Eiern, welches nach dem Kochen ungewöhnlich dünn war, Milchzucker erhalten. Budge (4) giebt an, dafs das Weifse der Hühnereier überhaupt nach Zusatz von Alkohol und

(1) Ann. ch. phys. [3] II, 463; Berzelius' Jahresber. XXII, 551. — (2) In der eben angef. Abhandl. — (3) Repert. Pharm. [2] XLII, 46; Berzelius' Jahresber. XXVII, 677. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXIV, 127; die Redaction dieser Zeitschrift macht darauf aufmerksam, dafs diese Probe für sich allein nicht die Gegenwart von Milchzucker beweis't.

Filtriren bei der Trommer'schen Zuckerprobe einen Gehalt an Zucker zeige.

Chemische Vorgänge bei der Entwickelung der Thiere im Ei.

Von einer umfassenden Untersuchung Baudrimont und Martin-Saint-Ange's (1) über die chemischen Vorgänge bei der Embryonalentwicklung der Vögel und der Batrachier können wir hier nur den rein chemischen Theil der Schlufsfolgerungen der Verfasser mittheilen. — Das Gewicht der in der Luft auskommenden Eier vermindert sich während der Bebrütung. Athembare Luft, welche eine gewisse Menge Feuchtigkeit enthält, und angemessene Wärme sind für die Entwicklung derselben nothwendig. Die in der Luft auskommenden Eier absorbiren Sauerstoff und entwickeln zugleich Wasser, Kohlensäure, Stickstoff und eine nicht näher untersuchte Schwefelverbindung. Der Gewichtsverlust der Eier ist geringer als das Gewicht des aus ihnen entwickelten Wassers, der Kohlensäure und des Stickstoffs, ja selbst geringer als das Gewicht des Wassers, des Stickstoffs und des Kohlenstoffs in der Kohlensäure, so dafs man annehmen kann, der Sauerstoff der letzteren werde aus der Luft entnommen, und Sauerstoff aus der Luft werde aufserdem noch im Ei absorbirt. Der bei der Bebrütung nöthige Sauerstoff wird in zweifacher Weise verbraucht; ein Theil dient zur Bildung von Kohlensäure, ein anderer wird absorbirt oder dient zur Bildung von Wasser. Das Volum des absorbirt werdenden Sauerstoffs ist nahe eben so grofs als das des zu Kohlensäure werdenden; das Volum des Stickgases ist etwa halb so grofs als das der Kohlensäure. Der Fettgehalt des Eies vermindert sich während der Bebrütung; zugleich erleidet die stickstoffhaltige Substanz desselben eine Zersetzung, wie die Entwicklung von Stickstoff anzeigt. Das bebrütete Ei ist reicher an Sauerstoff als das nicht bebrütete. Die unorganischen Bestandtheile der Thiere können zu verschiedenen Perioden ihrer Existenz hinsichtlich der Art und hinsichtlich ihrer relativen Menge sehr verschieden sein.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXI, 195.

Versuche zur Widerlegung der Ansicht, dafs bei der Entwicklung des Thieres im Ei chemische Elemente, welche nicht in dem Ei enthalten wären, neu erzeugt würden, hat A. S. Taylor (1) mitgetheilt.

Athmen. Regnault, Reiset und Millon (2) haben sich vereinigt, um das Athmen und die Ernährung der Thiere genauer zu untersuchen. Regnault und Reiset haben das Studium des Athmungsprocesses übernommen, eine genauere Methode zur Analyse der gasförmigen Körper erdacht, und (3) über den Athmungsprocefs speciell Folgendes mitgetheilt. Sie wandten einen sinnreich construirten Apparat an, in welchem ein Thier längere Zeit sich aufhalten konnte, und wo die von ihm durch das Athmen hervorgebrachte Kohlensäure sogleich absorbirt und der hierbei verschwindende Sauerstoff stetig durch neu zutretenden ersetzt wurde. So mufste die Menge des ausgeathmet werdenden Stickstoffs, und welche Veränderungen sonst die das Thier umgebende Luft mit Ausnahme der Verwandlung von Sauerstoff in Kohlensäure erlitt, sich anhäufen und genauer bestimmen lassen. Sie fanden bestätigt, dafs bei dem Athmungsprocefs eine kleine (bei weitem kleinere, als frühere Beobachter angegeben hatten) und veränderliche Menge Stickstoff mehr ausgeathmet wird (es ist diese im Folgenden als entwickelte bezeichnet), als in der eingeathmeten Luft enthalten war. In der Luft, welche nach Beendigung des Versuchs analysirt wurde, fanden sich Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe nur in sehr unbedeutender Menge. Nur in Einem Versuch betrug die Menge des ersteren, welche sich entwickelt hatte, mehr als 2 Liter; es war hier mit einem Hund experimentirt worden, der vor dem Versuch eine doppelte Ration Fleisch erhalten

(1) Aus Guy's Hosp. Rep. VI, 1 (1848) in Schmidt's Jahrb. der ges. Medicin LXI, 149. — (2) Compt. rend. XXVI, 4; J. pr. Chem. XLIII, 166. — (3) Compt. rend. XXVI, 17; J. pr. Chem. XLIV, 50; Instit. 1848, 19; im Ausz. J. pharm. [3] XIII, 81; Pharm. Centr. 1848, 185. Die vollständige Abhandlung erschien erst 1849 (Ann. ch. phys. [3] XXVI, 299).

hatte, und bei welchem im Anfang des Versuchs Erbrechen eintrat. — Folgende Resultate theilen Regnault und Reiset mit : Athmen.

	Junger ausgewachsener Hund			Aelterer Hund
Gewicht des Thiers (wie alle Gewichte in Grammen)	6390	6390	6390	6213
Dauer des Versuchs in Stunden . .	$24\frac{1}{4}$	$22\frac{1}{4}$	$21\frac{1}{4}$	27
Verzehrter Sauerstoff	182,288	182,381	146,479	170,520
Gebildete Kohlensäure	185,961	188,050	150,406	173,472
In der Kohlens. enthaltener Sauerstoff	135,244	136,763	109,386	126,161
Entwickelter Stickstoff	1,182	0,624	1,015	0,530
Das Gewicht des verzehrten Sauerstoffs = 100 gesetzt :				
Sauerstoff in der gebildeten Kohlensäure	74,191	74,987	74,677	73,986
Anderswie verschwundener Sauerstoff .	25,809	25,013	25,323	26,014
Entwickelter Stickstoff	0,055	0,342	0,693	0,311
Durchschnittlich in 1 Stunde verzehrter Sauerstoff	7,44	8,196	6,893	6,315

	Kaninchen	Huhn	Jung. ausgew. Hund *)	Jung. ausgew. Hund **)
Gewicht des Thiers (wie alle Gewichte in Grammen)	2755	1280	6390	6390
Dauer des Versuchs in Stunden . .	$42\frac{3}{4}$	63	21	$22\frac{2}{3}$
Verzehrter Sauerstoff	116,291	85,423	168,350	147,454
Gebildete Kohlensäure	146,490	107,232	178,425	152,359
In der Kohlens. enthaltener Sauerstoff	106,538	77,987	129,763	110,806
Entwickelter Stickstoff	0,577	1,251	0,328	0,436
Das Gewicht des verzehrten Sauerstoffs = 100 gesetzt :				
Sauerstoff in der gebildeten Kohlensäure	91,613	91,295	77,079	75,146
Anderswie verschwundener Sauerstoff .	8,387	8,705	22,921	24,854
Entwickelter Stickstoff	0,495	1,464	0,195	0,296
Durchschnittlich in 1 Stunde verzehrter Sauerstoff	2,720	1,356	8,012	6,507

*) Die Luft, worin das Thier athmete, enthielt 47 pC. Sauerstoff. — **) Die Luft enthielt 60 pC. Sauerstoff.

In der sauerstoffreicheren Luft schienen die Thiere ohne Beschwerde zu leben; bei dem Athmen kleiner Thiere, Vögel z. B., in reinem Sauerstoff schienen die Resultate von den bei normaler Respiration sich ergebenden nicht merklich abzuweichen, ebenso bei dem Athmen in einer aus 79 Wasserstoff auf 21 Sauerstoff bestehenden Luft.

Auch R. F. Marchand (1) hat Versuche beschrieben, aus welchen eine geringe Stickstoffausscheidung bei dem

(1) J. pr. Chem. XLIV, 1.

Athmen. Athmen hervorgeht; auch bei diesen Versuchen athmeten die Thiere in einem Behälter, wo die sich bildende Kohlensäure sogleich absorbirt und durch neu zutretenden Sauerstoff ersetzt wurde. Ueberhaupt fand **Marchand**, daſs ein etwa 570 Grm. wiegendes Meerschweinchen in 1 Stunde durchschnittlich 0,77 Grm. Kohlensäure ausathmet, und daſs bei diesem Thier durchschnittlich auf 100 Gewichtstheile als Kohlensäure ausgeathmeten Kohlenstoff 290 Gewichtstheile eingeathmeter Sauerstoff, auf 100 Volumtheile ausgeathmete Kohlensäure 109 Vol. eingeathmeter Sauerstoff und 0,94 Vol. entwickelter Stickstoff, auf 100 Gewichtstheile Sauerstoff 0,75 Gewichtstheile Stickstoff kommen; daſs bei einer Haustaube von 340 Cub. Cent. Volum durchschnittlich in 1 Stunde 0,7 Grm. Kohlensäure ausgeathmet und 0,666 Grm. Sauerstoff eingeathmet, und auf 100 Vol. ausgeathmete Kohlensäure 0,85 Vol. Stickstoff und auf 100 Vol. eingeathmeten Sauerstoff 0,66 Vol. Stickstoff entwickelt werden. Die specielleren Resultate seiner Untersuchung finden sich in folgender Zusammenstellung; die Gasvolume sind in Cub. Cent. angegeben und auf 0° und 760mm Barometerstand reducirt.

	Ein Meerschweinchen (wog etwa 570 Grm.)							Zwei Meerschweinchen			Haustaube		
Volum d. Thiers	715	715	715	715	715	715	715	1225	1225	1225	340	340	340
Dauer des Versuchs (Stunden)	9	10	8	15	16	12	16	10	12	10	10	15	10
Entwickelter Stickstoff (Vol.)	23,2	34,8	34,4	40,5	54,4	64,2	54,8	66,3	70	62,7	37	41,8	26,2
Auf 100 Vol. ausgeathmete Kohlensäure kommt entwickelter Stickstoff (Vol.)	0,65	0,89	1,11	0,69	0,88	1,38	0,88	1,03	0,91	0,98	1,05	0,78	0,74

Poumarède (1) hat unter dem Namen *Aërophor* einen Apparat beschrieben, die Quantität von ausgeathmetem Wasser und Kohlensäure zu bestimmen. Derselbe besteht aus zwei mit Ventilen versehenen, in einem Mundstück sich vereinigenden Röhren, deren eine die einzuathmende Luft

(1) Compt. rend. XXV, 254.

zuführt, die andere die ausgeathmete Luft über Chlorcalcium und durch Kalilösung leitet. Athmen.

R. F. Marchand (1) hatte auf die Gegenwart von Ammoniak in der ausgeathmeten Luft aufmerksam gemacht; nach L. Thompson (2) wird es als zweifach-kohlens. ausgeathmet, und beträgt die Menge desselben bei einem Menschen während 24 Stunden etwa 0,19 Grm. (3 Grains englisch).

Hinsichtlich R. A. Smith's Angaben über eine mit der ausgeathmeten Luft austretende albuminartige Substanz vergl. S. 390.

In Beziehung auf die Frage, ob im Magensaft freie Salzsäure enthalten sei, ist Lehmann (3) zu folgenden Resultaten gekommen. Frischer Magensaft von Hunden, welche nach 12- bis 16stündigem Fasten möglichst entfettete und enthäutete Knochen genossen hatten und 10 bis 25 Minuten später getödtet worden waren, entwickelte bei dem Verdunsten im luftleeren Raum erst dann salzsäurehaltige Dämpfe, als er bis zu anfangender Syrupdicke concentrirt war; in solchem Magensaft fand Lehmann 1,808 pC. festen Rückstand, 0,125 Chlorwasserstoff, 98,067 Wasser. Er fand weiter, dafs Milchsäure bei gröfserer Concentration Chlormagnesium und Chlorcalcium (aber nicht Chlorkalium oder Chlornatrium) zersetzt, und dafs diese Zersetzung jene Entwickelung von Salzsäure verursachen konnte. Für die Anwesenheit von Milchsäure führt er die Darstellung eines Magnesiasalzes aus dem Magensaft an, dessen Wasser- und Magnesiagehalt mit dem der milchs. Magnesia (MgO, $C_6H_5O_5 + 3\,HO$) übereinstimmten. Dasselbe Salz erhielt er aus dem Magensaft von Hunden, welche 20 bis 45 Minuten vor ihrem Tode mit möglichst fettfreiem Fleisch gefüttert worden waren; dieser Magensaft gab bei dem Verdunsten im luftleeren Raum keine Dämpfe von Salz- Verdauung.

(1) J. pr. Chem. XXXIII, 135. — (2) Phil. Mag. [3] XXX, 124; Pharm. Centr. 1847, 384. — (3) Aus d. Ber. d. Gesellsch. d. Wissensch. in Leipzig III, 100, in J. pr. Chem. XL, 137; Pharm. Centr. 1847, 71.

Verdauung. säure, und hinterliefs 5,602 pC. festen Rückstand. — C. Schmidt (1) hat die Ansicht entwickelt, die Säure im Magen könne eine gepaarte Chlorwasserstoffsäure, der Holzschwefelsäure z. B. analoge, Säure sein.

Nach Mulder (2) wird das Albumin bei der Verdauung zuerst nur aufgelöst, das Caseïn vielleicht dabei auch oxydirt; er schliefst dieses aus der Vergleichung der Zusammensetzung des in künstlicher Verdauungsflüssigkeit gelösten und wieder niedergeschlagenen Albumins und Caseïns mit der Zusammensetzung derselben im gewöhnlichen Zustand. — Auf eine Abhandlung von Bouchardat und Sandras (3) über die Verdauung alkoholischer Getränke hinzuweisen, müssen wir uns begnügen.

Magensteine. Wetherill und Boyé (4) fanden eine Concretion aus dem Magen eines Pferdes zusammengesetzt aus 32,40 pC. Phosphorsäure, 14,45 Magnesia, 50,35 Wasser, 0,71 Ammoniak, 0,45 in verdünnter Salzsäure unlöslicher unorganischer Substanz, 0,64 ebenso unlöslicher organischer Substanz, 1,00 hygroscopischer (im Vacuum über Schwefelsäure entweichender) Feuchtigkeit.

Ernährung. Sacc hat seine früheren (5) Untersuchungen über die Ernährung von Hühnern weiter fortgesetzt (6); seine fast nur numerischen Mittheilungen lassen nicht wohl einen Auszug zu; wir heben daraus nur hervor, dafs nach ihnen das Gewicht des Thieres kleiner wird, sobald das Gewicht der täglich verzehrten Gerste unter 5 pC. von dem Gewicht des Thieres beträgt.

Kuhlmann (7) hat Versuche mitgetheilt, welche den Einflufs des Ammoniaks auf die Thierernährung klarer machen sollen. Ein Schwein, dessen Nahrung täglich die

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 311. — (2) Scheik. Ond. IV, 396; Sill. Am. J. [2] IV, 402. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXI, 448; J. pr. Chem. XLIII, 175; Pharm. Centr. 1848, 7. — (4) Aus Proc. Amer. Phil. Soc. IV, 330 in Sill. Am. J. [2] IV, 274; Chem. Gaz. 1847, 277. — (5) Ann. Ch. Pharm. LII, 77. — (6) Compt. rend. XXVI, 124; J. pr. Chem. XLV, 252; Pharm. Centr. 1848, 219. — (7) Compt. rend. XXIV, 263.

Lösung von 100 Grm. kohlens. Ammoniak zugesetzt wurde, zeigte in Beziehung auf Befinden und Gewichtszunahme während zweier Monate keinen Unterschied im Vergleich zu einem andern, welches dasselbe Futter ohne diesen Zusatz erhielt; der Harn des ersteren Schweins reagirte meistens sauer, und schien reicher an Harnstoff zu sein, als der des andern.

Ueber Thierernährung vergl. auch bei Nahrungsmitteln in dem Bericht über technische Chemie.

Wahrnehmungen, dafs ein gröfserer Gehalt des Futters an Fett die Mästung pflanzenfressender Thiere beschleunige, hat Payen (1) berichtet. Kritische Bemerkungen über Persoz' Versuche (2) über die Fettbildung im Thierkörper hat Jacquelain (3) mitgetheilt. — Ueber die Umwandlung von Caseïn in Fett vergl. S. 840. Fettbildung.

Béclard (4) hat Untersuchungen über das Blut mitgetheilt, aus welchen er schliefst : 1) das aus der Milz durch die Milzvene kommende Blut enthalte eine bei weitem geringere Menge von Blutkörperchen, als nicht nur das arterielle, sondern auch das venöse Blut im Allgemeinen; 2) die Quantität Albumin, welche in dem Blut der Milzvene enthalten sei, nehme zu, während die Menge der Blutkörperchen abnehme; 3) das arterielle Blut habe an verschiedenen Punkten des Circulationsweges gleiche Zusammensetzung, das venöse Blut hingegen eine verschiedene. Bei Untersuchung des Bluts eines und desselben Hundes fand er : Blut im normalen Zustand.

	Jugularvene	Zitzenarterie	Milzvene	Pfortader
Wasser	778,9	750,6	746,3	702,3
Albumin	79,4	89,5	124,8	70,6
Blutkörperchen und Fibrin	141,7	159,9	128,9	227,1

Owen Rees (5) hat zu beweisen gesucht, dafs der Uebergang des venösen Bluts in arterielles auf der Oxydation

(1) Compt. rend. XXIV, 1065; J. pr. Chem. XLII, 22. — (2) Instit. 1844, 422; Berzelius' Jahresber. XXV, 887. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXI, 470. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXI, 506; J. pr. Chem. XLIII, 188. — (5) Phil. Mag. [3] XXXIII, 28; J. pr. Chem. XLVI, 129.

Blut im normalen Zustand.

des Phosphors in dem Fette des Bluts beruhe. Im Venenblut seien Blutkörperchen, welche phosphorhaltiges Fett enthalten, und Blutserum, welches frei von phosphors. Alkali sei; im arteriellen Blut seien die Blutkörperchen frei von phosphorhaltigem Fett, und das Serum enthalte eine grofse Menge phosphors. Alkali. Die Respiration beruht nach ihm auf Verbrennung des phosphorhaltigen Fetts in den Blutkörperchen.

Nach Bonnet (1) bewirkt der Zusatz von Zuckerlösung zum Blut, dafs die Blutkörperchen sich unverändert abscheiden und von dem aufgelöst bleibenden Fibrin und dem Serum leicht getrennt werden können. Nach der Wirkung auf das Fibrin und die Blutkörperchen unterscheidet Bonnet überhaupt 4 Klassen von Substanzen : solche, welche weder die Structur der Blutkörperchen noch die Plasticität des Fibrins verändern (Serum und Zuckerlösung); solche, welche die Blutkörperchen lösen und dann die Coagulation des Fibrins aufheben (Alkalien, schwache Säuren, Ammoniaksalze); solche, welche die Blutkörperchen lösen und das Fibrin coagulirbar lassen (Wasser); und solche, welche die Blutkörperchen erhalten und das Fibrin lösen (Chlornatrium, Jodkalium, salpeters. Kali).

Nach Poggiale (2) bewirkt der Zusatz von schwefels. Natron zwar die Trennung der Blutkörperchen aus dem Blut der Säugethiere, aber nicht aus dem der Vögel, welches damit eine zähe Flüssigkeit bildet; für die Trennung der Blutkörperchen aus Vogelblut sei Zuckerlösung anwendbar.

Roucher und Coulier (3) haben die Wirkung auflöslicher Stoffe auf das Blut untersucht; sie kommen zu den Schlüssen, eine im Blut lösliche Substanz, namentlich Salze, wirke auf die Blutkörperchen in der Art ein, dafs der in der Flüssigkeit absorbirte Sauerstoff frei werde und

(1) Ann. ch. phys. [3] XXI, 189; J. chim. méd. [3] III, 631; J. pr. Chem. XLII, 413. — (2) Compt. rend. XXV, 110; J. pr. Chem. XLIII, 292. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 377; Pharm. Centr. 1848, 659.

an die Blutkörperchen trete; und dafs die Blutkörperchen nicht durch Mangel der Einwirkung von Sauerstoff zergehen, sondern durch das Aneinanderhaften derselben, welches letztere durch Zusatz von Substanzen (wie Zucker) vermieden werden könne, welche die Blutkörperchen besser suspendirt erhalten. Blut im normalen Zustand.

Casanti (1) hat versucht, das eingetrocknete Blut des Menschen und verschiedener Thiere durch das verschiedene äufsere Ansehen, Zusammenhaften u. s. w. zu unterscheiden, welches die Mischung des eingetrockneten Rückstands mit Phosphorsäure zeige.

Poggiale (2) hat die Zusammensetzung des Bluts neugeborener Thiere untersucht. Bei dem Menschen fand er in dem Blut der Placenta und in dem des Fötus gleich grofsen Gehalt an festen Bestandtheilen, und die Zusammensetzung des ersteren :

Wasser	744,2	Albumin	69,3
Blutkörperchen	172,2	Fette Substanzen	2,1
Fibrin	1,9	Extractivstoff und Salze	10,3

Letztere enthalten :

Chlornatrium	5,1	Schwefels. Natron	0,5
Chlorkalium	0,3	Phosphors. Kalk	0,4
Chlorcalcium	0,1	Eisenoxyd	2,0
Phosphors. Natron	1,1	Kohlens. u. schwefels. Kalk	0,2
Kohlens. Kali	0,2	Verlust	0,3
Kohlens. Natron	0,2		

Er schliefst, das Blut des Neugeborenen sei reich an Blutkörperchen und arm an Fibrin, der Gehalt an Albumin und fetten Substanzen etwa eben so grofs, der an Eisenoxyd gröfser als in dem Blut des Erwachsenen. — Den Gehalt an festen Bestandtheilen fand er (für 1000 Blut) bei:

Hund, 1 St. alt	231,5	Katze, 6 St. alt	136,2	Kaninch., 24 St. alt	162,9
„ 24 „ „	228,3	„ 48 „ „	155,9	„ 48 „ „	166,1
„ 48 „ „	324,5	„ 8 Tg. alt	167,3	Taube, 3 „ „	179,8
Katze, 2 „ „	134,8	Kaninch., 3 St. alt	155,9	„ 24 „ „	180,4
				„ 70 „ „	189,9

(1) J. chim. méd. [3] IV, 673. — (2) Compt. rend. XXV, 198; J. pr. Chem. XLIII, 295; Pharm. Centr. 1847, 795.

Blut im normalen Zustand.

Die Zusammensetzung bei

	Alter	Wasser	Blutkörperchen	Albumin	Fibrin	Extractivstoffe u. Salze
Katze	3 Stund.	864,3	82,9	40,2	1,7	9,3
"	24 "	862,5	84,2	42,3	1,7	9,3
Kaninchen	3 "	842,2	90,2	56,9	2,2	8,6
"	24 "	839,6	91,3	58,1	2,2	8,7
Taube	3 "	822,3	130,1	35,9	3,1	8,6
"	24 "	816,3	134,2	37,8	3,4	8,3
Hund	1 "	768,5	165,1	56,7	1,7	8,0
"	24 "	771,7	163,3	55,3	1,7	8,1
"	48 "	775,5	158,5	56,2	2,0	7,8

Poggiale (1) hat ferner das Blut des Menschen (bei gewöhnlicher Diät und während täglich 10 Grm. Kochsalz genossen wurden; letztere Analyse ist mit * bezeichnet) und mehrerer Thiere mit folgenden Resultaten untersucht.

	Mensch	Mensch *	Ochs	Kuh	Kalb	Hammel	Kaninchen	Hund	Katze	Huhn	Taube
Wasser . . .	779,9	767,6	796,1	788,2	835,6	798,0	831,0	798,0	812,0	785,0	795,0
Blutkörperchen	130,1	143,0	123,2	126,2	92,5	102,0	91,5	126,0	109,2	150,3	143,2
Albumin . .	77,4	74,0	65,5	67,2	55,3	85,0	63,8	63,0	64,1	47,2	48,1
Fibrin . . .	2,1	2,3	5,4	6,3	4,1	3,2	3,2	2,2	2,2	5,1	5,1
FetteSubstanzen	1,1	1,3	2,2	2,2	1,3	1,8	1,6	2,3	2,1	2,3	1,7
Extractivstoffe u. Salze . .	9,3	11,8	8,7	10,0	11,2	10,0	8,9	8,5	10,3	9,1	8,9
letztere enthalt.:											
Chlorkalium u. Chlornatrium.	4,7	6,4	4,7	4,8	6,1	5,7	4,6	4,4	5,6	5,0	5 4
Chlorcalcium .	—	—	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2
Phosphorsaures Natron . . .	1,4	1,7	0,8	0,8	1,1	1,0	0,8	0,8	0,9	0,8	0,8
Schwefelsaures Natron . . .	0,4	0,4	0,6	0,3	0,8	0,6	0,6	0,5	0,7	0,4	0,3
Kohlens. Kali u. Natron . .	0,5	0,6	0,4	0,9	0,4	0,3	0,4	0,3	0,5	0,4	0,2
Phosphors.Kalk	0,7	0,7	0,5	1,0	0,8	0,7	0,5	0,5	0,7	1,2	1,1
Eisenoxyd . .	1,3	1,5	1,3	1,4	1,1	1,1	1,0	1,5	1,2	0,8	0,6
Kohlens. und schwefels.Kalk	0,3	0,4	0,2	0,4	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3	0,2
Verlust . . .	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4	0,1	0,2	0,2	0,2

(1) Compt. rend. XXV, 110; J. pharm. [3] XIII, 150; J. pr. Chem. XLIII, 292; Pharm. Centr. 1847, 680. Die Analysen von Menschenblut hat Plouviez, welcher dazu Veranlassung gab, auch publicirt Compt. rend. XXV, 113; J. pharm. [3[XII, 206.

Die Untersuchungen von Strahl und Lieberkühn (1) über Harnsäure im Blut können wohl mit Stillschweigen übergangen werden; Unkenntnifs der aufzusuchenden Stoffe, Unkenntnifs der Reactionen, durch welche diese Stoffe erkannt werden sollen (hinsichtlich des Nachweises der Harnsäure durch Bildung von Murexid scheinen die Genannten die Ansicht zu haben, Murexidbildung bestehe in einer rothen Färbung bei Behandlung einer harnsäurehaltigen Flüssigkeit durch Salpetersäure; von einem Zusatz von Ammoniak zu dem Verdampfungsrückstand der mit Salpetersäure versetzten Flüssigkeit wird in ihrer an unnöthigem Detail sonst so reichen Schrift nichts gesagt), minutiöse Angabe von Unwesentlichem und auffallendes Stillschweigen über Punkte, welche bei solchen Forschungen die wesentlichsten sind, characterisiren diese Untersuchungen, welche leider in der physiologisch-chemischen Thätigkeit unserer Zeit ihres Gleichen viel haben. Blut im normalen Zustand.

Boussingault (2) hat Untersuchungen angestellt über den Einflufs der Nahrungsmittel auf den Gehalt des Blutes an fetter Substanz. Er fand, wie schon Sandras und Bouchardat vor ihm, dafs ein solcher Einflufs nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen ist. Boussingault fand bei der Untersuchung des Blutes von Vögeln, die verschiedenes (unten angegebenes) Futter oder (während der letzten 36 Stunden) Nichts genossen hatten, folgende Mengen Fett in 1 Gewichtsth. Blut.

Tauben	0,0021 (Stärkmehl)	Tauben	0,0046 (Stärkmehl)	Enten	0,0042 (Stärkmehl)
(3 Wch.	0,0056 (Eiweifs)	(1 Mon.	0,0055 (Eiweifs)		0,0044 (Eiw. u. Leim)
alt.)	0,0043 (Nichts)	alt.)	0,0065 (Speck)		0,0049 (Nüsse)
			0,0036 (Nichts)		0,0034 (Nichts)
			0,0070 (Nichts)		

Poggiale und Marchal (3) haben das arterielle (A) und das venöse (B) Blut eines an (auf Erisipelas folgender) Blut unter abnormen Umständen.

(1) Harnsäure im Blut und einige neue constante Bestandtheile des Urins, Berlin 1848. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 460; Pharm. Centr. 1849, 109. — (3) J. chim. méd. [3] IV, 235; Compt. rend. XXVI, 143; J. pharm. [3] XIV, 363; Pharm. Centr. 1848, 191.

Gehalt des Blutes an Kohlensäure oder kohlens. Alkali.

Lehmann (1) hat zur Unterstützung der Ansicht, dafs das Blut kohlens. Alkali enthalte, die Resultate von Versuchen mitgetheilt, wobei zuerst die freie Kohlensäure im Blut durch eingeleitetes Wasserstoffgas, dann die gebundene im luftverdünnten Raum durch Essigsäure ausgetrieben wurde; nach seinen Bestimmungen enthalten 1000 Grm. frisches Rindsblut im Mittel 0,132 Grm. (70 Cb. Cent.) freie und 0,676 Grm. (360 Cb. Cent.) gebundene Kohlensäure. — Er mischte Blut mit der Hälfte seines Volums Wasser, coagulirte die eiweifsartigen Bestandtheile durch Erhitzen, und dampfte die vom Coagulum getrennte Flüssigkeit ein; der Rückstand wurde bei möglichst gelinder Wärme eingeäschert; in 100 Asche wurden 4,1 bis 4,4 schwefels. Natron, 3,7 phosphors. Natron (3 NaO, PO_5), 15,8 bis 18,1 kohlens. Natron, 74,0 bis 75,0 Chloralkalimetalle gefunden (2).

Liebig (3) hat über das Vermögen des Blutserums, mehr Kohlensäure als ein gleiches Volum Wasser zu absorbiren, und über die Gegenwart von kohlens. Natron in dem Blut (als auf dessen Umwandlung in zweifach-kohlens. beruhend mehrere jenes Vermögen betrachteten) Folgendes hervorgehoben. 1 Vol. Wasser absorbirt 1, 1 Vol. Blutserum 2 Vol. Kohlensäure; beruhte die um 1 Vol. reichlichere Absorption auf Bildung von zweifach-kohlens. Natron, so müfste 1 Vol. Blutserum ursprünglich 1 Vol. Kohlensäure in Form von einfach-kohlens. Natron enthalten, und es müfsten bei dem Mischen von 1 Vol. mit Kohlensäure gesättigten Serums mit Säuren 2 Vol. Kohlensäure gasförmig entwickelt werden (vorausgesetzt, dafs das 3. Vol. in der sauren Flüssigkeit absorbirt bleibt). In Wirklichkeit wird aber in diesem Fall viel weniger Kohlensäure gasförmig

(1) Ber. d. kgl. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig, III, 96; J. pr. Chem. XL, 133; Pharm. Centr. 1847, 69. — (2) Diese Angaben beziehen sich nicht auf Blut im Allgemeinen, sondern nur auf Rindsblut; sie stellen den Gehalt der Blutasche an kohlens. Natron aufser Zweifel, aber ob kohlens. Alkali als solches in der Blutflüssigkeit gelöst ist, wird damit nicht entschieden. — (3) In der S. 876 angef. Abhandl.

entwickelt, selbst weniger als sich entwickeln sollte, falls man annimmt, auch die zugesetzte Säure halte ein gleiches Volum Kohlensäure absorbirt. Durch Abdampfen stark concentrirtes Blutserum entwickelt mit Säuren keine mefsbare Spur kohlens. Gas. Es beruht das gröfsere Absorptionsvermögen des Blutserums für Kohlensäure, so wie die alkalische Beschaffenheit desselben, auf einem Gehalt an phosphors. Natron (1). Eine Lösung von 1 trocknem phosphors. Natron ($2 NaO, HO, PO_5$) in 100 Wasser absorbirt gleichfalls ihr doppeltes Vol. Kohlensäure; durch Schütteln mit Luft oder bei Verminderung des Luftdrucks werden bei gewöhnlicher Temperatur ⅘ der aufgenommenen Kohlensäure wieder abgeschieden, sämmtliche Kohlensäure durch einfache Verdunstung der Lösung an der Luft. Bei der Aufnahme von Kohlensäure in das Blut theilen sich die Kohlensäure und die Phosphorsäure in das Natron desselben, aber die verdrängte Phosphorsäure bleibt stets vorhanden und strebt sich wieder mit allem Natron zu verbinden, wefshalb die Erscheinungen andere sind, als wenn das Blut wirklich einfach-kohlens. Natron als solches enthielte. Gehalt des Blutes an Kohlensäure oder kohlens. Alkali.

Henneberg (2) hat die Asche des Hühnerbluts (A) und eines Gemisches von Truthahn- und Hühnerblut (B; das erstere war überwiegend) analysirt. Die Asche war weifs und brauste nicht mit Säuren; der wässerige Auszug gab mit Silberlösung einen rein weifsen Niederschlag. Die Resultate waren (nach Abzug von Kohle): Blutasche.

	A	B		A	B
Phosphorsäure, an Alkali gebunden	19,63	20,24	Chlorkalium	29,14	36,81
Phosphorsäure, an Erden und Metalloxyde gebunden	6,99	8,49	Chlornatrium	16,87	3,31
Schwefelsäure	1,19	0,97	Natron	21,04	24,02
			Eisenoxyd	3,89	4,77
			Kalk	1,03	0,93
			Magnesia	0,22	0,46

Enderlin (3) hat die Asche des Bluts verschiedener Thiere untersucht, und folgende Resultate mitgetheilt (die

(1) Oder einem alkalisch reagirenden Salz mit alkalischer Basis, welches die absorbirte Kohlensäure in der Wärme abgiebt. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXI, 255; berichtigt LXVI, 112. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 304.

Blutasche.

dem Namen des Thiers in Klammern beigesetzten Zahlen geben die von 100 Blut erhaltene Menge Asche an) :

	Gans [1,22]	Gans (1) [1,28]	Junger Hahn [1,23]	Junger Hahn [1,13]	Junger Hahn (2)	Junger Hahn (3)	Junger Hahn (4)	Junger Hahn (5)
$2 Fe_2O_3, 3 PO_5$	9,61	11,07	8,15	7,95	8,45	8,70	7,5	7,6
$2 CaO, PO_5$	9,34	12,54	9,63	13,26	14,79	14,50	15,0	15,2
$2 MgO, PO_5$	6,04	8,47						
$2 KO, PO_5$	26,24	18,57	36,38	18,36	52,34	50,48	25,0	24,4
$2 NaO, PO_5$	6,18	20,68	3,17	7,19	—	—	—	—
KO, SO_3	2,34	0,65	—	3,30	—	—	—	—
$3 NaO, PO_5$	—	—	—	—	—	—	—	—
$NaCl$	39,84	27,20	40,13	46,56	20,89	23,57	37,9	38,4
$3 NaO, 2 SiO_3$	—	—	2,98	—	—	—	—	—
$3 KO, 2 SiO_3$	—	—	—	—	3,53	2,75	14,6	14,4

(1) Die Gans war längere Zeit mit Welschkorn gestopft; das Blut chocoladefarbig und trennte sich nicht in Kuchen und Serum. — (2) Längere Zeit mit Weitzen gefüttert. — (3) Desgl. — (4) Mit Gerste gefüttert. — (5) Desgl.

	Taube [1,20]	Taube [1,29]	Taube [1,55]	Ente [1,05]	Frosch [0,84]	Frosch	Barsch [1,11]
$2 Fe_2O_3, 3 PO_5$	9,4	10,0	9,8	10,0	9,61	10,5	9,5
$2 CaO, PO_5$	13,2	12,1	13,4	17,3	13,5	7,9	9,5
$2 MgO, PO_5$							
$2 KO, PO_5$	20,4	39,5	34,9	28,0	—	—	36,0
$2 NaO, PO_5$	26,4	37,9	31,3	17,1	—	—	—
KO, SO_3	1,9	—	—	4,0	1,6	1,7	—
$3 NaO, PO_5$	—	—	—	—	38,5	40,4	—
$NaCl$	28,6	—	7,5	21,6	31,8	39,3	43,4

Die Asche von Vogelblut und von Fischblut war weifs, die von Froschblut-gelbroth wie die der Omnivoren. Die Vogelblutaschen lösten sich ohne Gasentwicklung in Salzsäure. Enderlin hat auch einige analytische Data gegeben bezüglich der Asche des Blutkuchens von Hahnen- und Entenblut, und des Serums des letztern.

Metalle im Thierkörper und namentlich im Blut.

Die Frage, ob aufser dem Eisen (und dem Mangan) noch andere schwere Metalle, Kupfer, Blei u. s. w., in dem gesunden Thierkörper enthalten sind, ist mehrfach discutirt worden. Sarzeau hatte 1832 angegeben, im Fleisch sei Kupfer enthalten; Devergie und Hervy 1838, in der Asche der innern Organe verschiedener Individuen, welche eines natürlichen Todes verstorben waren, wechselnde Mengen Kupfer und Blei gefunden zu haben. Danger und Flandin läugneten später die Gegenwart von Kupfer

in dem normalen menschlichen Körper; Barse behauptete sie und auch die des Bleis. In den Zeitraum, über welchen hier specieller zu berichten ist, fallen folgende Publicationen. Legrip (1) betrachtete das von ihm in menschlicher Leber und Milz gefundene Kupfer und Blei als normal darin enthaltenes (in 3300 Asche von menschlicher Leber und Milz fand er 2,7 Blei und 4,5 Kupfer; in 8700 Asche von Magen, Rectum, Knochen, Mark und Sehnen einer Kuh 3,2 Blei und 8,2 Kupfer). Orfila (2) behauptete, in der Leber sei stets Kupfer enthalten und wahrscheinlich auch in andern Organen. Chevallier (3) gab an, meistens sei in dem normalen Organismus Blei und Kupfer enthalten, manchmal aber auch nicht. Deschamps (4) kam zu der Folgerung, dafs alle Sedimentformationen neben Eisen Kupfer enthalten, dafs es die Pflanzen aufnehmen, dafs es in Thieren und Menschen im normalen Zustand enthalten sei (5).

Metalle im Thierkörper und namentlich im Blut.

Speciell in Beziehung auf den Metallgehalt des Bluts gab Millon (6) Folgendes an. Fange man das Blut aus der Ader in dem etwa dreifachen Volum Wasser auf, und bringe dann diese Flüssigkeit in einen mit Chlor gefüllten Ballon, so coagulire sie, färbe sich braun, und es bilde sich bald eine graue Masse aus welcher sich der flüssige Theil gut ausdrücken und auswaschen lasse; in dem coagulirten Theile befinden sich fast alle organischen Bestandtheile, in dem flüssigen alle Salze des Bluts; dampfe man diesen flüssigen Theil zur Trockne ab und calcinire ihn, so seien in 100 des unlöslichen Theils dieses Rückstands 1 bis 3 Kieselerde, 1 bis 5 Blei, 0,5 bis 2,5 Kupfer und 10 bis

(1) J. chim. méd. [3] III, 251. — (2) J. chim. méd. [3] III, 370. 433; Pharm. Centr. 1847, 687 (wo Leber statt Galle zu setzen ist). — (3) J. chim. méd. [3] III, 375. — (4) J. pharm. [3] XIII, 88; Compt. rend. XXVI, 102. — (5) Das früher (Compt. rend. XXI, 637) von Millon und Laveran gefundene Resultat, dafs in dem Körper von Thieren, welche Brechweinstein erhalten hatten, das Antimon längere Zeit zurückbleibt, ist von Millon (Ann. ch. phys. [3] XIX, 138; Pharm. Centr. 1847, 397) durch neuere Versuche bestätigt worden. — (6) Compt. rend. XXVI, 41; Ann. ch. phys. [3] XXIII, 372; Instit. 1848, 10; J. pharm. [3] XIII, 86; J. pr. Chem. XLIII, 388; Pharm. Centr. 1848, 232.

Metalle im Thierkörper und namentlich im Blut.

24 Mangan enthalten; das Kupfer und das Blei seien Bestandtheile der Blutkügelchen, denn 1000 Grm. Blutkuchen (von Menschenblut) gaben 0,083 dieser Metalle, während 1000 Grm. Serum nur 0,003 gaben. — Melsens (1) konnte bei der sorgfältigsten Unsersuchung weder im Pferde-, im Hunde-, noch im Menschenblut Kupfer oder Blei auffinden. — Millon (2) beharrte dabei, daſs die von ihm gefundenen Metalle im Blut wirklich enthalten gewesen seien, gab aber zu, daſs zufällige Umstände die Gegenwart derselben bedingt haben könnten, und bestimmte diese später (3) dahin, daſs er das Blut von Soldaten untersucht habe, deren Kochgeschirre aus Metall bestanden. — Deschamps (4) giebt gleichfalls an, in der Asche von Menschenblut Kupfer gefunden zu haben; Harleſs (vergl. Seite 871) dasselbe für das Blut niederer Thiere.

Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

Liebig (5) hat Untersuchungen über die Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches veröffentlicht. Er schickt Betrachtungen voraus über die Richtung, welche in den letzten Jahren viele der Thierchemie angehörige Forschungen beherrschte, und eine geschichtliche Darlegung der Angaben über den Gehalt der Fleischflüssigkeit an mehreren Bestandtheilen, namentlich über Milchsäure und Kreatin.

Zur Darstellung der löslichen Bestandtheile des Muskelfleischs (6) aus, z. B. 10 Pfunden, feingehacktem, möglichst

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 358; J. chim. méd. [3] IV, 486; J. pr. Chem. XLV, 440; Pharm. Centr. 1848, 605. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 508; J. pr. Chem. XLV, 452. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 255. — (4) J. pharm. [3] XIV, 410; Compt. rend. XXVII, 389; J. chim. méd. [3] V, 20; J. pr. Chem. XLVI, 115. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXII, 257; Ann. ch. phys. [3] XXIII, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 785. 801. 817. 833; J. pr. Chem. XLIII, 281; J. pharm. [3] XII, 227. 386; theilweise Compt. rend. XXIV, 69. 195. — (6) Das Fleisch von Fischen muſs anders behandelt werden, weil es feingehackt mit Wasser zu einer schleimigen Masse aufquillt, welche die Preſstücher verstopft. Man mischt es mit dem doppelten Volum Wasser, giebt es auf einen Trichter, und verdrängt die Fleischflüssigkeit durch allmäliges Aufgieſsen kleiner Mengen Wasser. Der Auszug ist farblos, schwach opalisirend, sauer, hervorstechend nach Fischen schmeckend und riechend.

fettfreiem Fleisch, räth Liebig, 5 Pfund mit 5 Pfund kaltem Wasser sorgfältig zu kneten und in einem Sack von grober Leinwand möglichst auszupressen, und den Rückstand mit 5 Pfund Wasser zum zweiten Mal ebenso zu behandeln; mit der bei letzterer Operation erhaltenen Flüssigkeit behandelt man die andern 5 Pfund Fleisch zum ersten Mal, mit der bei einer dritten Ausziehung der ersteren Portion Fleisch erhaltenen Flüssigkeit die andere Portion zum zweiten Mal, und letztere läfst man dann noch einmal mit reinem Wasser aufquellen und prefst sie aus. Die Flüssigkeiten werden vereinigt, durch ein Tuch geseiht, und in einem Glaskolben in Wasser bis zum Sieden des letztern erhitzt (wo zuerst das Albumin, dann der Farbstoff coagulirt), und bei dieser Temperatur erhalten bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und Albumin und Farbstoff coagulirt abgeschieden sind. (Bei manchen Fleichsorten ist es zur Abscheidung des letzten Restes von Farbstoff nothwendig, nach dem Gerinnen des Albumins die Flüssigkeit von dem Coagulum zu trennen und in einem anderen Gefäfs bis zum Aufwallen zu erhitzen.) Die Flüssigkeit (sammt der aus dem Coagulum auszupressenden) wird durch ein Tuch geseiht; aus sehr blutreichem Fleisch, wie vom Ochsen, Reh, Hasen, Fuchs, bereitete ist röthlich, während die von Kalb-, Hühner- und Fischfleisch kaum gefärbt ist. Die auf diese Art aus Pferde- und Fischfleisch dargestellte Flüssigkeit ist immer trübe, die aus den andern genannten Fleischarten hingegen klar. Der Geschmack ist bei allen ziemlich gleich; die Flüssigkeit aus dem Fleisch des Marders besitzt einen deutlichen Moschusgeruch. Die Flüssigkeit reagirt immer sauer. Auf freiem Feuer (auch ohne dafs sie zum Sieden kommt) concentrirt färbt sie sich braun,

Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

Bei dem Erhitzen setzt sich ein weifses weiches Coagulum ab, und die Flüssigkeit giebt nach dem Zusatz von Barytwasser, Abdampfen und Erkalten eine farblose Gallerte, in welcher sich nach 24 Stunden deutliche und regelmäfsige Kreatinkrystalle absetzen. (Vergl. Gregory's Angaben S. 879.)

Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

und zuletzt bleibt ein dunkelbrauner, bratenartig riechender Syrup, in dem sich erst nach langem Stehen Spuren von Kreatinkrystallen zeigen. Das Braunwerden beruht zum Theil darauf, dafs sich am Boden des Gefäfses ein Absatz bildet und höhere Temperatur annimmt, aber auch bei dem Abdampfen im Wasserbade tritt das Gefärbtwerden unausbleiblich ein; die Hauptursache ist neben der Temperatur die in der Flüssigkeit enthaltene freie Säure, welche defshalb vor dem Abdampfen weggenommen werden mufs. Zu dem Ende setzt man zu der Flüssigkeit eine concentrirte Lösung von kaustischem Baryt, so lange dadurch ein weifser Niederschlag bewirkt wird (dies tritt manchmal noch ein, wenn auch schon die Flüssigkeit neutral oder alkalisch geworden ist). Der sich bildende Niederschlag enthält alle Phosphorsäure der Fleischflüssigkeit als phosphors. Baryt und phosphors. Magnesia, aber kein phosphors. Magnesia-Ammoniak (nur ein einziges Mal wurde bei dem Zusatz des Barytwassers eine deutliche Ammoniakentwickelung wahrgenommen); ein etwaiger Gehalt an schwefels. Baryt ist so gering, dafs man ihn auf Rechnung von Blutflüssigkeit, die noch beigemischt war, setzen kann. Die von diesem Niederschlag getrennte Flüssigkeit wird in flachen Porcellanschalen eingedampft, so dafs sie niemals zum Sieden kommt; wird der obere Rand der Schale heifser als die Flüssigkeit, so trocknet sie an ihm zu einem dunkelbraunen Ring ein, der sich beim Zugiefsen frischer Flüssigkeit ohne sie bemerklich zu färben löst, aber im concentrirten Zustand kommt die Farbe wieder zum Vorschein. Die mit Barytwasser versetzte Flüssigkeit vom Hühnerfleisch bleibt bei dem Abdampfen klar, wenn nicht durch einen Ueberschufs von zugesetztem Baryt an der Oberfläche eine Haut von kohlens. Baryt entsteht; wenn die Flüssigkeit vom Ochsenfleich zu schwacher Syrupconsistenz verdampft ist, bildet sich an der Oberfläche eine schleimige Haut, welche sich in Wasser zertheilt und aufquillt aber nicht löst; beim Kalbfleisch und namentlich beim Pferde-

fleisch folgen sich diese Häute unausgesetzt, wenn man sie jedesmal wegnimmt, was geschehen mufs. Wenn die Flüssigkeit auf etwa $\frac{1}{20}$ ihres Volums eingeengt ist, stellt man sie an einen mäfsig warmen Ort und überläfst sie dem weiteren Verdampfen; bald krystallisirt an den Wänden Kreatin heraus. Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

Kreatin ist ein Bestandtheil der Muskeln aller höheren Thierklassen; Liebig fand es in dem Fleisch des Ochsen, Schafs, Schweins, Kalbs, Rehs, Hasen, Marders, Fuchses, Hirsches, Huhnes und Hechts; Schlofsberger (1) hatte es aus dem Fleisch eines Alligators erhalten. Das Fleisch des Huhns und des Marders enthält am meisten, das der übrigen genannten Thiere weniger, das Fischfleisch am wenigsten. Das Fleisch eines während zweihundert Tage in Gefangenschaft mit Fleisch gefütterten Fuchses gab noch nicht den zehnten Theil derjenigen Menge Kreatin, welche ein gleiches Gewicht Fleisch von auf der Jagd erlegten Füchsen gab. Fettes Fleisch giebt bei gleichem Fleischfasergehalt weniger Kreatin als mageres. 100 Pfund Fleisch von einem magern alten Pferd gaben nahe 36 Grm. Kreatin; 116 magere Hühner (das Fleisch eines Huhnes wog durchschnittlich 203 Grm.) ungefähr 72 Grm.; 86 Pfund Ochsenfleisch 30 Grm. In dem Herzen des Ochsen ist es in reichlicher Menge enthalten (2). Aus Gehirnsubstanz, Leber und Nieren konnte kein Kreatin erhalten werden.

(1) Ann. Ch. Pharm. XLIX, 343. — (2) Gregory (Chem. Soc. Qu. J. I, 25; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 100; Pharm. Centr. 1847, 935) fand, dafs sich das Fleisch vom Rochen *(Raja batis)* und vom Kabeljau *(Gadus morrhua)* leicht extrahiren und pressen läfst, und sich überhaupt zur Gewinnung des Kreatins gut eignet. Er erhielt aus 1000 Theilen Fleisch an Kreatin :

Huhn	Ochsenherz	Kabeljau	Taube	Roche
2,9 bis 3,21	1,38 bis 1,42	0,94 bis 1,7	0,83	0 bis 0,61

Schlofsberger (Ann. Ch. Pharm. LXVI, 80) erhielt aus 6 Pfd. menschlicher Muskeln nahezu 2 Grm. Kreatin; bei seiner Darstellung bildeten (ohne dafs Barytwasser zugesetzt war) sich fortwährend die oben (S. 878) erwähnten schleimigen Häute; letztere zeigten sich unter dem Mikroscop als vollständig amorph.

Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

(Gehirnsubstanz mit Barytwasser zu einer dünnen Milch zerrieben, durch ein feines Haarsieb geseiht und zum Sieden erhitzt, giebt ein Coagulum, in welchem alles Gehirnfett erhalten ist, und eine klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche, von dem überschüssigen Baryt durch einen Strom Kohlensäure und Erhitzen befreit, zwei Barytsalze enthält, die in Wasser löslich sind und mit Säuren einen weifsen, flockigen Niederschlag geben, und deren eines in Alkohol löslich ist.) Ueber das Vorkommen des Kreatins im Harn und über seine Bildung aus Kreatinin vergl. bei Harn.

Die aus der Fleischflüssigkeit erkaltenen Kreatinkrystalle werden mit Wasser und zuletzt mit Weingeist gewaschen, und aus siedendem Wasser, nöthigenfalls unter Behandlung mit etwas Blutkohle, umkrystallisirt, wo sich das Kreatin bei dem Erkalten in reinen Krystallen abscheidet. War die Phosphorsäure aus der Fleischflüssigkeit nicht vollkommen durch Barytwasser entfernt worden, so sind die aus der Mutterlauge erhaltenen Kreatinkrystalle mit phosphors. Magnesia gemengt, von welcher bei dem Umkrystallisiren sich ein kleiner Theil aufs Neue dem Kreatin beimengt. Zur Entfernung dieser Verunreinigung wird die filtrirte heifse Lösung mit etwas Bleioxydhydrat gekocht, filtrirt, und durch Behandlung mit etwas Blutkohle eine Spur gelösten Bleioxyds weggenommen. — Die Krystalle des Kreatins sind farblos, durchsichtig, dem monoklinometrischen System angehörig und im Habitus an den des Bleizuckers erinnernd (1). Die Krystalle sind $C_8N_3H_9O_4 + 2\,HO$; bei 100° werden sie matt und verlieren 2 HO. Das Kreatin löst sich leicht in siedendem Wasser; die kochend gesättigte Lösung erstarrt bei dem

(1) Heintz (Pogg. Ann. LXXIII, 595) fand durch mikrokrystallometrische Messungen den Winkel zwischen der Klinodiagonale und der Hauptaxe = 70° 20′ (durch das Reflexionsgoniometer 71° 5′), ∞P : ∞P im orthodiagonalen Hauptschnitt = 133° 2′ bis 133° 8′ (durch das Reflexionsgoniometer 133° 10′) Vergl. bei Kreatinin.

Erkalten zu einer Masse feiner glänzender Nadeln; aus einer verdünnten Lösung krystallisirt es langsam in gröfseren, oft 2 bis 3 Linien langen und 1 Linie dicken, Krystallen; 1 Kreatin löst sich in 74,4 Wasser von 18°, in 9410 kaltem Alkohol (leichter in wasserhaltigem Weingeist). Die kalte wässerige Lösung schmeckt schwach bitter, etwas kratzend; enthält sie eine Spur einer fremden organischen Substanz, so verändert sie sich leicht unter Schimmelbildung. — Das Kreatin vermag auch in der gröfsten Menge die saure Reaction selbst der schwächsten Säure nicht aufzuheben; es löst sich in der Wärme in Barytwasser, und krystallisirt daraus ohne Veränderung; beim Sieden mit Barytwasser wird es unter Ammoniakentwickelung und Abscheidung von kohlens. Baryt zersetzt (vgl. S. 884). In einer warm gesättigten Kreatinlösung verändert sich die Farbe des Bleihyperoxyds auch bei dem Sieden nicht, und die bei dem Erkalten sich absetzenden Kreatinkrystalle sind frei von Bleioxyd. Eine Auflösung von übermangans. Kali, in welcher man Kreatin löst, verliert ihre rothe Farbe erst bei längerem Stehen in der Wärme, ohne bemerkliche Gasentwickelung, und die Flüssigkeit enthält alsdann kein Kreatin mehr (sie giebt bei dem Abdampfen weifse Krystalle, und es findet sich das Kali zum Theil mit Kohlensäure verbunden).

Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

Wird das Kreatin in einer Mineralsäure gelöst und die Lösung bei gelinder Wärme verdampft, so erhält man Krystalle, welche nicht mehr unverändertes Kreatin sind, sondern sich leicht in Alkohol lösen und einen Theil der Säure in chemischer Verbindung enthalten. Es entsteht hierbei aus dem Kreatin durch Austreten von Wasser ein neuer Körper, *Kreatinin*, $C_8N_3H_7O_2$, eine organische Basis. Man erhält die letztere in wässeriger Auflösung, wenn man zu einer siedenden wässerigen Lösung des schwefels. Kreatinins kohlens. Baryt setzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Oder indem man das salzs. Salz in 24 bis 30 Theilen Wasser löst, in einer Porcellanschale zum Sieden erhitzt,

Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

und mit Wasser aufgeschlämmtes Bleioxydhydrat in kleinen Portionen zusetzt, wo allmälig die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch wird, und bei weiterem Zufügen der dreifachen Menge des bereits verbrauchten Bleioxydhydrats und andauerndem Sieden zu einem dicken hellgelben Brei zu gerinnen scheint; die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt und der Rückstand ausgewaschen; im Fall das Filtrat eine Spur Blei aufgeschlämmt oder gelöst enthält, wird diese durch Behandlung mit etwas Blutkohle weggenommen. (Diese Darstellung beruht auf der Ueberführung des Chlorbleis in eine überbasische, in Wasser unlösliche Verbindung.) Aus der im Wasserbad concentrirten wässerigen Lösung des Kreatinins krystallisirt es bei dem Erkalten in monoklinometrischen Krystallen, nach H. Kopp's Bestimmung in der Combination $\infty P . 0P . \infty P \infty$; $0P : \infty P \infty = 69^{0} 24'$; $\infty P : \infty P$ im orthod. Hauptschnitt $= 98^{0} 20'$(1). Die Krystalle, $C_8 N_3 H_7 O_2$, lösen sich in dem 11,5fachen Gewicht Wasser von 16°, in weniger heifsem, in dem 102fachen Gewicht Alkohol von 16°, leichter in siedendem. Die wässerige Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier, und schmeckt in concentrirtem Zustande kaustisch; ein Kreatininkrystall bringt auf nassem Curcumapapier einen braunen Fleck hervor. Kreatininlösung zu einer mäfsig concentrirten Lösung von salpeters. Silberoxyd gesetzt, bewirkt ein Gerinnen zu einer Masse von feinen weifsen Nadeln, die in heifsem Wasser leicht löslich sind, beim Erkalten unverändert daraus krystallisiren, und eine basische Verbindung von Kreatinin mit salpeters. Silberoxyd sind. Kreatininlösung giebt mit einer Auflösung von Quecksilber-

(1) Heintz (am S. 880 angef. Ort) fand $\infty P : \infty P$ im orthod. Hauptschnitt gleichfalls $= 98^{0} 20'$, $0P : \infty P = 102^{0} 36'$, und daraus $0P : \infty P \infty = 70^{0} 30'$; letzteren Winkel direct $= 69^{0} 57'$. Er hebt hervor, dafs das Kreatin und das Kreatinin nahezu gleichen Neigungswinkel zwischen der Hauptaxe und der Klinodiagonale besitzen, und dafs für gleiche Länge der Orthodiagonale die Klinodiagonale bei ersterem sich zu der bei letzterem nahezu wie 2 : 1 verhält.

chlorid sogleich einen weifsen käsigen Niederschlag, der sich in einigen Minuten in ein Haufwerk feiner, durchsichtiger, farbloser Nadeln verwandelt; mit einer wässerigen neutralen Lösung von Zinkchlorid sogleich einen körnig krystallinischen Niederschlag (1). Das Kreatinin treibt das Ammoniak aus Ammoniaksalzen aus, und bildet mit Kupferoxydsalzen schön blaue krystallisirbare Doppelsalze. — Salzs. Kreatinin entsteht aus krystallisirtem Kreatin, wenn man über letzteres in einem Liebig'schen Trockenapparat bei 100° einen Strom trocknen Salzsäuregases leitet; das Gewicht des Products ist hier zuletzt fast genau das des angewandten krystallisirten Kreatins, indem 4 HO aus diesem austreten, ClH hingegen eintritt, und beide fast genau gleich schwer wiegen. Dieses Salz bildet sich auch bei dem Uebergiefsen von Kreatin mit concentrirter Salzsäure, Abdampfen der Lösung und Erhitzen der trocknen Masse im Wasserbad bis zur Entfernung aller freien Salzsäure. Es löst sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, und krystallisirt daraus in kurzen, durchsichtigen, farblosen Prismen, welche in Wasser schwer löslich sind. Beim Abdampfen wird es in breiten durchsichtigen Blättern von sehr saurer Reaction erhalten. Seine Zusammensetzung ist $C_8N_3H_7O_2$, ClH; eine kochend gesättigte alkoholische Lösung dieses Salzes, welcher bis zum Verschwinden der sauren Reaction Ammoniak zugesetzt wird, liefert bei dem Erkalten kleine, durchsichtige, körnige Krystalle von Kreatinin. — Platinchlorid giebt mit einer verdünnten Lösung von salzs. Kreatinin keinen Niederschlag, aber bei dem Abdampfen in gelinder Wärme bilden sich dunkelgelbe oder morgenrothe, durchsichtige, ziemlich grofse Krystalle, die sich ziemlich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol lösen; dieselbe Verbindung bildet sich bei dem Abdampfen einer

Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

(1) Aus Heintz' Versuchen (Pogg. Ann. LXX, 475) geht hervor, dafs dieser Niederschlag (welchen er für eine Kreatinverbindung hielt; vergl. bei Harn) bei 120° getrocknet nur Spuren hygroscopischen Wassers abgiebt, und $C_8N_3H_7O_2 + ZnCl$ ist.

Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

Kreatinlösung, welcher man etwas Salzsäure und Platinchlorid zugesetzt hat; ihre Zusammensetzung ist $C_8N_3H_7O_2$, $ClH + PtCl_2$. — Schwefels. Kreatinin bleibt bei dem Abdampfen von 1 Kreatin mit einem gleichen Gewicht einer Mischung aus 27 concentrirter Schwefelsäure auf 73 Wasser, oder bei dem Abdampfen einer kochend gesättigten Lösung von Kreatinin, welcher man verdünnte Schwefelsäure bis zum Erscheinen stark saurer Reaction zugesetzt hat, als weifse Salzmasse; diese löst sich leicht in warmem Alkohol, die Lösung trübt sich beim Erkalten und setzt durchsichtige, concentrisch-gruppirte, quadratische Tafeln, $C_8N_3H_7O_2$, HO, SO_3, ab, welche bei 100° klar und durchsichtig bleiben.

Ueber das Vorkommen des Kreatinins in der Fleischflüssigkeit vergl. S. 890, über das im Harn und über die Umwandlung des Kreatinins in Kreatin vergl. bei Harn.

Wird zu einer kochend gesättigten Lösung von Kreatin das zehnfache Gewicht des Kreatins an Barythydrat zugesetzt, so bleibt die Auflösung anfänglich klar, aber bei fortgesetztem Sieden entwickelt sich reichlich Ammoniak und ein weifses krystallinisches Pulver setzt sich an den Wänden des Gefäfses ab. Wird unter Zusatz von Barythydrat und Erneuerung des verdampfenden Wassers mit dem Kochen fortgefahren, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so erhält man beim Filtriren eine klare farblose Flüssigkeit, welche freien Aetzbaryt und eine neue organische Basis, *Sarkosin*, enthält. Man leitet einen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit und erhitzt zum Sieden, wo der Baryt abgeschieden wird; die zur Syrupdicke abgedampfte Flüssigkeit erstarrt bei ruhigem Stehen zu einem Haufwerk breiter, farbloser, durchsichtiger Blätter. (Der Aetzbaryt mufs vollkommen rein sein, weil jede Verunreinigung bei dem Sarkosin bleiben würde.) Zur Darstellung des reinen Sarkosins ist es zweckmäfsig, dasselbe mit Schwefelsäure zu verbinden und davon wieder abzuscheiden. Zu diesem Ende setzt man dem durch Abdampfen

des Filtrats erhaltenen Sarkosin verdünnte Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaction zu, dampft im Wasserbad ab, setzt dem syrupartigen Rückstand Alkohol zu, und sucht durch Reiben mit einem Glasstab beide zu mischen; das syrupartige schwefels. Salz erstarrt zu einem weifsen krystallinischen Pulver, welches kalt mit Alkohol ausgewaschen, dann in Wasser gelöst und mit reinem kohlens. Baryt erwärmt wird, bis kein Aufbrausen mehr wahrnehmbar und die saure Reaction der Lösung verschwunden ist; das Filtrat wird im Wasserbad zu Syrupdicke abgedampft, und bei ruhigem Stehen krystallisirt (nach 24 bis 36 Stunden) das Sarkosin heraus. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an; sie zeigen ∞P, $\bar{P}\infty$, selten und schwach P und 0 P ($\infty P : \infty P = 77^\circ$); sie sind farblos, durchsichtig, äufserst löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Bei 100° getrocknet behalten sie ihr Ansehen; bei einer etwas höheren Temperatur schmelzen sie und verflüchtigen sich ohne Rückstand; einige Krystalle zwischen zwei Uhrgläsern einige Zeit auf 100° erwärmt, sublimiren zu einem Netzwerk von Krystallen. Die Zusammensetzung des Sarkosins ist $C_6NH_7O_4$; es enthält dieselben Elemente und in dem nämlichen relativen Verhältnifs wie Pelouze's Lactamid und wie Dumas' Urethan, unterscheidet sich aber hinlänglich von beiden durch seine Unlöslichkeit in Aether und Alkohol. Es entsteht aus dem krystallisirten Kreatin ($C_8N_3H_{11}O_6$) durch Austreten der Elemente des Harnstoffs ($C_2N_2H_4O_2$), welcher auch in der Flüssigkeit vor der beendigten Zersetzung des Kreatins durch Baryt enthalten ist; die bei dieser Zersetzung auftretende Kohlensäure und das Ammoniak sind secundäre, aus dem Harnstoff entstehende, Producte (1). Die wässerige Lösung des Sarkosins reagirt

Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

(1) Sarkosin und Harnstoff sind übrigens nicht die einzigen Producte bei der Zersetzung des Kreatins durch Baryt; wenn man dem Alkohol, aus welchem das schwefels. Sarkosin krystallisirt ist, Wasser zusetzt, mit kohlens. Baryt neutralisirt und die neutrale Flüssigkeit zu schwacher

Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

nicht auf Pflanzenfarben; sie schmeckt süfslich scharf, etwas metallisch; in einer verdünnten Lösung von salpeters. Silberoxyd oder Quecksilberchlorid bewirkt sie keine Veränderung. Bringt man hingegen einen Krystall von Sarkosin in eine kalt gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid, so löst er sich sogleich auf, und bald entstehen viele feine durchsichtige Nadeln einer Doppelverbindung, zu welchen bei hinreichender Menge des Sarkosins die ganze Flüssigkeit erstarrt. Eine Lösung von essigs. Kupferoxyd nimmt auf Zusatz von Sarkosin eine tief dunkelblaue Farbe an, und bei gelindem Verdampfen erhält man ebenso gefärbte Blätter eines Doppelsalzes. — Bei dem Abdampfen des Sarkosins mit Salzsäure erhält man salzs. Sarkosin als eine weifse Salzmasse, welche aus heifsem Alkohol in kleinen durchsichtigen Körnern und Nadeln krystallisirt. Bei dem Vermischen einer Auflösung von salzs. Sarkosin mit überschüssigem Platinchlorid entsteht kein Niederschlag; bei dem freiwilligen Verdunsten dieser Lösung krystallisiren grofse honiggelbe Octaëder (von überschüssigem Platinchlorid lassen sich die Krystalle durch eine Mischung von Alkohol und Aether befreien) eines Doppelsalzes $Pt\,Cl_2 + C_6NH_7O_4$, $ClH + 2\,HO$ (das Wasser entweicht bei 100°). — Schwefels. Sarkosin, in der oben (S. 884) angegebenen Weise dargestellt, löst sich mit der 10- bis 12fachen Menge Alkohol gekocht darin auf, und bei dem Erkalten der Lösung setzen sich farblose, durchsichtige, sehr glänzende, vierseitige Tafeln ab, welche in ihrem Ansehen von chlors. Kali kaum

Syrupconsistenz abdampft, so setzen sich daraus (lange vor dem Punkte, wo das Sarkosin krystallisiren würde) farblose lange Säulen oder Blätter ab, welche eine schwach saure Reaction besitzen, und schmelzen und sich verflüchtigen ohne Baryt zu hinterlassen; sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und in etwa 30 Theilen Aether; die wässerige Lösung bringt mit Silbersalzen, Quecksilberchlorid, essigs. Bleioxyd und Kalk- und Barytsalzen keinen Niederschlag hervor; die erhaltene Menge war zu gering, als dafs durch die Analyse hätte entschieden werden können, ob dieser Körper seiner Zusammensetzung nach dem Urethan entspricht, mit welchem er viele Aehnlichkeit besitzt.

zu unterscheiden sind; sie sind in kaltem Alkohol schwierig, in Wasser hingegen leicht löslich, und krystallisiren aus letzterer Lösung in grofsen gefiederten Blättern. Die wässerige sowohl als die alkoholische Lösung dieses Salzes reagirt sauer, so dafs sich nicht genau ermitteln läfst, wann bei dem Auswaschen die freie Schwefelsäure vollständig entfernt ist. Das krystallisirte schwefels. Sarkosin ist $C_6NH_7O_4$, HO, SO_3 + HO (das 1 At. Krystallwasser entweicht bei 100°). Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

Wenn man die Mutterlauge der Fleischflüssigkeit, nachdem alles Kreatin auskrystallisirt ist, etwas weiter abdampft und mit kleinen Portionen Alkohol bis zu milchiger Trübung versetzt, so setzen sich aus dieser Mischung, wenn sie einige Tage ruhig stehen bleibt, gelbe oder weifse, körnige, blätterige oder nadelförmige Krystalle ab, die sich, wiewohl langsam, von der dicklich gewordenen Mutterlauge abfiltriren und mit Alkohol auswaschen lassen. Diese Krystalle sind ein Gemenge verschiedener Substanzen. Kreatin fehlt niemals darin; war durch den Zusatz von Baryt nicht alle Phosphorsäure aus der Fleischflüssigkeit ausgefällt, so enthält der Absatz auch phosphors. Magnesia; der Hauptbestandtheil aber ist das Kali- und das Barytsalz einer neuen Säure, der *Inosinsäure* (1). War genau hinreichend Baryt zugesetzt worden, um die Phosphorsäure auszufällen, so enthalten die Krystalle inosins. Kali; war Baryt überschüssig, so enthalten sie inosins. Baryt oder ein Gemenge beider

(1) Auf die Gewinnung der inosins. Salze aus der Fleischflüssigkeit hat die Temperatur, bei welcher die Fleischflüssigkeit abgedampft wird, einen grofsen Einflufs. In einigen Fällen, wo die Abdampftemperatur nie 100° überstieg, wurde keine Spur derselben erhalten, während Fleischflüssigkeit von demselben Thier ziemlich reichliche Mengen davon lieferte, wenn während des Abdampfens die Flüssigkeit durch einen über ihre Oberfläche geleiteten Luftstrom auf 50 bis 60° erhalten wurde. — Gregory (am S. 879. angef. Ort) erhielt aus 7 Pfund Hühnerfleisch etwas über 4 Grm. reinen inosins. Baryt, aber gar keinen aus Ochsenherzen, Tauben-, Rochen- und Kabeljaufleisch; Schlofsberger (am S. 879 angef. Ort) gar keine Inosinsäure aus menschlichen Muskeln.

Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

Salze. Man löst den Absatz in heifsem Wasser, und setzt Chlorbaryum zu; bei dem Erkalten krystallisirt inosins. Baryt, welcher noch einmal umkrystallisirt wird. Aus dem Barytsalz läfst sich die Inosinsäure durch verdünnte Schwefelsäure, aus dem Kupferoxydsalz durch Schwefelwasserstoff leicht abscheiden; die in beiden Fällen erhaltene wässerige Inosinsäure reagirt stark sauer und besitzt einen angenehmen, fleischbrühartigen Geschmack; abgedampft hinterläfst sie einen Syrup, der nach wochenlangem Stehen keine Spur von Krystallisation zeigt; wird derselbe mit Alkohol behandelt, so verwandelt sich die dicke Flüssigkeit in eine pulverige, feste, harte Masse, von der sich nur Spuren in Alkohol lösen; aus einer concentrirten wässerigen Lösung wird die Säure durch Alkohol in weifsen, nicht krystallinischen Flocken niedergeschlagen; sie ist nicht in Aether löslich. Die Säure, im s. g. Hydratzustand $C_{10}N_2H_7O_{11}$, enthält die Elemente der wasserfreien Essigsäure ($C_4H_3O_3$), der Oxalsäure (C_4O_6) und des Harnstoffs ($C_2N_2H_4O_2$). Wird sie mit etwas Bleihyperoxyd unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so wird das Bleihyperoxyd weifs, und die abfiltrirte Flüssigkeit, von der überschüssigen Schwefelsäure befreit, setzt beim Verdampfen nadelförmige Krystalle ab; wird sie im concentrirten Zustand mit Salpetersäure vermischt, so entsteht keine Fällung, aber man erhält beim Verdampfen kleine, farblose, körnige Krystalle, welche in zu geringer Menge dargestellt wurden, als dafs sie hätten näher untersucht werden können. — Die freie Inosinsäure bringt in Kalk- oder Barytwasser keinen Niederschlag hervor, aber bei ruhigem Stehen und Verdampfen an der Luft bilden sich durchsichtige, perlmutterglänzende Blättchen von inosins. Kalk oder Baryt. Die freie Säure und ihre löslichen Salze geben mit essigs. Kupferoxyd einen schön grünblauen Niederschlag von inosins. Kupferoxyd, welcher getrocknet ein hellblaues nicht krystallinisches Pulver und fast unlöslich in Wasser, nicht löslich in Essigsäure, leicht löslich (mit blauer Farbe) in Ammoniak ist. Silbersalze

werden durch inosins. Salze weifs gefällt; der Niederschlag ist gelatinös wie Thonerdehydrat, schwärzt sich nicht oder nur unbedeutend am Licht, löst sich etwas in reinem Wasser, weniger in solchem, welches salpeters. Silberoxyd enthält, löst sich in Salpetersäure und Ammoniak. In Bleisalzen bringt die Inosinsäure einen weifsen Niederschlag hervor. Die Alkalisalze der Inosinsäure werden beim Erhitzen auf Platinblech zersetzt, und verbreiten dabei einen starken und angenehmen Geruch nach gebratnem Fleisch. — Das Kalisalz wird direct aus der Fleischflüssigkeit (vgl. S. 887) oder aus dem Barytsalz durch vorsichtige Zersetzung mit kohlens. Kali erhalten; es ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt daraus in dünnen, vierseitigen, langen Prismen; es ist unlöslich in Alkohol und wird durch ihn schon aus verdünnten Lösungen gefällt (eine concentrirte Lösung gerinnt auf Zusatz von Alkohol zu einem Brei feiner, perlmutterglänzender Blättchen); die Krystalle sind $KO, C_{10}N_2H_6O_{10} + 7HO$, das Wasser entweicht bei 100°. Inosins. Natron krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht löslich. Inosins. Baryt, wie oben (S. 888) dargestellt, ist unlöslich in Alkohol, löslich in 400 Wasser von 16°, leichter in heifsem Wasser (wird eine bei 70° gesättigte wässerige Lösung zum Sieden erhitzt, so schlägt sich ein Theil des Salzes als harzähnliche Masse nieder; siedendes Wasser löst nicht so viel Salz als Wasser von 60 bis 70°, und der Rückstand bei dem Kochen mit Wasser erleidet bei längerem Sieden eine Veränderung, wodurch er seine Löslichkeit in minder heifsem Wasser verliert). Die Krystalle des Barytsalzes sind längliche, vierseitige, perlmutterglänzende Blättchen, $BaO, C_{10}N_2H_6O_{10} + 7HO$; in trockner Luft verwittern sie, bei 100° verlieren sie alles Wasser und werden matt und undurchsichtig. — Liebig hebt hervor, dafs die Untersuchung der Inosinsäure und ihrer Salze noch nicht als abgeschlossen zu betrachten sei, da das Fleisch nur eine sehr kleine Menge derselben liefere.

Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

Versetzt man die Fleischflüssigkeit, aus welcher durch Alkohol die inosins. Salze abgeschieden wurden, mit einer neuen Portion Alkohol, so trennt sie sich nach dem Zusatz von etwa dem 5fachen Volum in zwei Schichten, eine untere, dicke, syrupartige, bräunlichgelbe, und eine etwa das 20fache Volum der vorigen betragende leichtere. Aus der schwereren scheiden sich bei — 5° bald viele Krystalle von Chlorkalium aus. Wird die schwerere Flüssigkeit von der leichteren getrennt und mit einem gleichen Volum gewöhnlichen Aethers versetzt, so entsteht eine milchige Trübung, und in der Ruhe sammelt sich am Boden des Gefäfses eine bernsteingelbe, syrupdicke Flüssigkeit, welche fast ganz aus milchs. Kali besteht; die überstehende Flüssigkeit enthält gleichfalls etwas von diesem Salz, aber der Hauptbestandtheil derselben ist das oben (S. 881) besprochene Kreatinin. Wird diese überstehende, äther- und alkoholhaltige Flüssigkeit der Destillation unterworfen und der Rückstand zu schwacher Syrupconsistenz abgedampft, so erstarrt derselbe nach dem Erkalten zu einer Masse feiner blättriger Krystalle, von welchen sich die Mutterlauge bei Verdünnen mit etwas Alkohol abfiltriren läfst. Werden diese Krystalle mit etwas Alkohol gewaschen, getrocknet, und in siedendem Alkohol gelöst, so scheiden sich sogleich nach dem Erkalten dieser Lösung Krystalle von Kreatin ab; die Mutterlauge giebt bei gelindem Verdampfen gelblich gefärbte, vierseitige Tafeln von Kreatinin, welche durch Behandlung mit etwas Bleioxydhydrat und Blutkohle vollkommen farblos erhalten werden können.

Wird die Flüssigkeit, aus welcher sich die inosins. Salze abgesetzt haben, im Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so gehen alle milchs. Salze in die Lösung über. Wird die Alkohollösung von dem darin unlöslichen Syrup getrennt und der Alkohol durch Verdampfen entfernt, so bleibt ein gelber Syrup, welcher nach 8 bis 10 Tagen zu einer weichen krystallinischen Masse erstarrt; die Krystalle, die sich hier bilden,

besteben aus Kreatinin, Kreatin, dem Kalisalz einer stickstoffhaltigen, von der Inosinsäure verschiedenen, Säure; die Mutterlauge enthält milchs. Kali. Zur Darstellung der Milchsäure mischt man die ganze Masse mit einem gleichen Volum verdünnter Schwefelsäure (aus 2 Vol. concentrirter auf 2 Vol. Wasser bereitet) oder mit einer Lösung von Oxalsäure von gleicher Stärke (von letzterer mit so viel, dafs ein krystallinischer Absatz entsteht), und versetzt diese Mischung sogleich mit dem 3- bis 4fachen Volum Alkohol. Schwefels. oder saures oxals. Kali werden gefällt, die Milchsäure bleibt in Auflösung; man vermischt diese Flüssigkeit mit Aether, bis neuer Zusatz keine Trübung mehr hervorbringt, filtrirt, destillirt aus dem Filtrat den Alkohol und den Aether ab, und concentrirt den Rückstand im Wasserbad bis zu Syrupconsistenz. Zu diesem Syrup setzt man das ½fache Volum Alkohol und dann das 5fache Volum Aether, und erhält so eine beinahe reine ätherische Lösung von Milchsäure; nach Verdunstung des Aethers wird der Rückstand mit Kalkmilch bis zu stark alkalischer Reaction gemischt, filtrirt, und die Lösung an einem warmen Orte stehen gelassen, wo sie bald zu farblosen Krystallen erstarrt, die nur durch anhängende Mutterlauge gelb gefärbt erscheinen; die Mutterlauge wird durch Waschen mit Alkohol entfernt. Zur Scheidung von beigemengtem schwefels. Kalk löst man die Krystalle in Weingeist von 60 pC., filtrirt, behandelt die Flüssigkeit (wenn sie gefärbt ist) mit etwas Blutkohle und dampft ab, wo man durch Krystallisation vollkommen reinen milchs. Kalk erhält. — Aus allen Fleischsorten läfst sich auf diese Art milchs. Kalk erhalten; nur das Fischfleisch macht eine andere Behandlung nöthig. Die Fleischflüssigkeit aus diesem dampft man zu Syrupconsistenz ab und vermischt sie mit wässeriger Lösung von Gerbsäure, wo ein dicker, gelblich weifser, in der Wärme pechartig zusammenfliefsender Niederschlag gebildet wird; die davon getrennte Flüssigkeit wird wie oben angegeben mit Schwefelsäure oder Oxalsäure be-

Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

Untersuchung der Fleischflüssigkeit. handelt, und man behält zuletzt in ätherischer Lösung ein Gemenge von Gallussäure (die sich aus der Gerbsäure gebildet hat) und Milchsäure, aus welcher die Gallussäure nach Entfernung des Aethers zum Theil auskrystallisirt. Ohne diese Krystalle zu trennen, sättigt man das Säuregemenge mit Kalkmilch, filtrirt von dem sich dunkelbraun oder schwarz färbenden Rückstand ab, behandelt das Filtrat (wenn es gefärbt ist) mit Blutkohle, und dampft ab; nach einiger Zeit krystallisirt vollkommen weifser milchs. Kalk heraus. Die Identität der Zusammensetzung mit der der Milchsäure wurde durch Analysen des Kalksalzes und des Zinkoxydsalzes aufser Zweifel gesetzt; über Eigenthümlichkeiten, welche die aus Fleischflüssigkeit erhaltene Milchsäure im Vergleich mit der gewöhnlichen zeigt, vergl. S. 517.

Liebig hat endlich noch *die unorganischen Bestandtheile der Fleischflüssigkeit* untersucht. Wird diese ohne Zusatz von Baryt abgedampft und eingeäschert, so erhält man eine schwierig weifs zu brennende Asche, welche nur aus phosphors. Alkalien und Chlormetallen besteht. Die aus dieser Asche erhaltenen löslichen Salze enthalten die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure. Die Asche der Fleischflüssigkeit vom Ochsen, Pferd, Fuchs und Reh giebt mit Wasser eine stark alkalische Auflösung, welche durch neutrales salpeters. Silberoxyd zuerst weifs, dann gelb gefällt wird, und die Mischung zeigt sich nach der Fällung vollkommen neutral; die Asche enthält also Salze der Phosphorsäure mit 2 und mit 3 At. Alkali; dasselbe ist noch, wenn auch in abgeändertem Verhältnifs, der Fall, wenn die Asche mit Salpetersäure eingedampft und zum Glühen erhitzt, also das Alkali der Chlormetalle den phosphors. Alkalien zugefügt wurde. Die Asche der Fleischflüssigkeit vom Huhn giebt eine wässerige Lösung, welche durch salpeters. Silberoxyd rein weifs gefällt wird und also pyrophosphors. Alkali enthält; auch nach dem Befeuchten der Asche mit Salpetersäure und Glühen wird die wässerige Lösung noch weifs gefällt, wonach auch etwas phos-

phors. Alkali mit 1 At. Basis in der Fleischflüssigkeit enthalten sein mufste. Da die Fleischflüssigkeit noch vor dem Punkte, wo die Phosphorsäure durch Baryt ausgefällt ist (wo erstere also noch keinen Baryt enthält), alkalische Reaction annimmt, so mufs in ihr saures milchs. Alkali und saures phosphors. Alkali enthalten sein (der Gehalt an Inosinsäure ist zu gering, als dafs er mit zu berücksichtigen wäre). Liebig knüpft hieran Betrachtungen über den Gleichgewichtszustand zwischen diesen beiden Säuren und die Erhaltung des Gleichgewichtszustandes in der Beschaffenheit des Bluts im Organismus; er konnte im Harn keine Milchsäure auffinden, und kommt zu dem Schlufs, dafs die Milchsäure zu der Unterhaltung des Respirationsprocesses verwendet wird. Untersuchung der Fleischflüssigkeit.

Die Fleischflüssigkeit aller Thiere ist besonders reich an Kali; sie enthält Chlorkalium und nur wenig Chlornatrium; in dem Blut ist das Verhältnifs umgekehrt. Liebig fand, dafs auf 100 Theile Natron annähernd an Kali enthalten sind:

	Huhn	Ochs	Pferd	Fuchs	Hecht
im Blut	40,8	5,9	9,5	—	—
im Fleisch	381	279	285	214	497

Er bespricht die Bildung des für den Organismus nöthigen phosphors. Natrons bei Thieren, welche nur Kali enthaltende Pflanzen verzehren, und die Nothwendigkeit des Genusses von Kochsalz in solchen Fällen. Er erörtert weiter den Gehalt des Bluts an Kohlensäure und an kohlens. Alkali (vergl. S. 872). — Die Menge des in der Fleischflüssigkeit enthaltenen Kalks fand er im Allgemeinen sehr gering; nur für die Fleischflüssigkeit vom Huhn liefs sich genauer ermitteln, dafs sie 3,92mal so viel Magnesia als Kalk enthält. Für die Fleischflüssigkeit vom Ochsen fand er, dafs darin 3,5- bis 3,2mal so viel Phosphorsäure an Alkalien als an Magnesia gebunden ist.

Hinsichtlich der Resultate, welche Liebig's Untersuchungen für die Chemie der Nahrungsmittel ergeben haben, vergl. den Bericht über technische Chemie.

Fleischasche.

Enderlin (1) hat einige analytische Data mitgetheilt hinsichtlich der Asche vom Fleisch des Hahns, des Frosches und des Barsches, und die Asche der Stubenfliege untersucht.

Thierische Säfte im Allgemeinen.

Andral (2) hat Beobachtungen über die saure oder alkalische Reaction verschiedener Flüssigkeiten des menschlichen Körpers mitgetheilt, und hervorgehoben, dafs die eigenthümliche Reaction jeder Flüssigkeit bei normalem Zustande des Körpers constanter ist, als man es vermuthen möchte. — Das Blutserum fand er stets alkalisch. Die Haut sondert zwei verschiedenartig reagirende Flüssigkeiten ab: sauren Schweifs und alkalische Fettmaterie. Die klare, von Kügelchen freie Flüssigkeit, welche auf gesunden Schleimhäuten abgesondert wird, reagirt sauer; sobald derselben aber eine trübe, mit Kügelchen versehene Flüssigkeit beigemischt ist, so reagirt sie alkalisch. Als die normale Reaction der von der Schleimhaut des Mundes abgesonderten Flüssigkeit betrachtet Andral die saure; durch die Zumischung von Speichel kann aber diese in die alkalische übergehen. Den Speichel und die Thränenflüssigkeit fand er immer alkalisch. Der gesunde Harn ist nach ihm immer sauer, oder neutral, wenn die saure Reaction durch ungewöhnlich grofsen Gehalt an Wasser unmerklich geworden ist; Andral erörtert die zufälligen Einflüsse, welche alkalische Reaction des Harns hervorbringen können. Wir müssen bezüglich dieser Erörterung und der specielleren Angaben Andral's überhaupt auf die Abhandlung selbst verweisen.

Bezüglich einer Untersuchung C. Schmidt's (3) über Transsudation im Thierkörper und die Zusammensetzung darauf beruhender Secrete müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 304. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 116; Compt. rend. XXVI, 649; Pharm. Centr. 1848, 641. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 342.

Scherer (1) fand die reine Amniosflüssigkeit a) von einem 5monatlichen Fötus, b) von einer ausgetragenen Frucht in 1000 Theilen zusammengesetzt : Amniosflüssigkeit.

	Albumin mit Schleimstoff	Extractive Stoffe.	Salze (gröfstenth. m. alkal. Basis)	Wasser
a)	7,67	7,24	9,25	975,84
b)	0,82	0,60	7,06	991,47

Harnstoff fand er darin nicht, aber Kreatinin scheint ihm darin enthalten zu sein.

Ueber die Reaction von Flüssigkeiten aus dem Körper an Cholera Leidender hat Burguières (2) Mittheilungen gemacht. Er fand die normale saure Reaction der Hautoberfläche aufgehoben, und die des Magens durch alkalische Reaction ersetzt. Untersuchung von Flüssigkeiten aus kranken Körpern.

Die Flüssigkeit aus dem Hodensack eines an Hydrocele Leidenden hat Grassi (3) untersucht; die Flüssigkeit eines bei Exstirpation eines Auges in Fundo Orbitae gefundenen Hygroms Landerer (4).

Bei der Destillation von *Castoreum canadense* mit Wasser erhielt Wöhler (5) ein Destillat, welches stark nach Castoreum roch und mit Eisenchlorid, schwach aber entschieden, die Reaction der *Carbolsäure* zeigte; die Flüssigkeit im Destillationsgefäfs, von der Castoreummasse siedend heifs abfiltrirt, setzte bei dem Erkalten eine kleine Menge einer pulverigen, gelben, in Kali leicht löslichen, nicht näher ermittelten Substanz ab; die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt ein benzoës. Salz und *Salicin*. Castoreum.

Bernard und Barrèswil (6) haben Zucker in der Leber gefunden, selbst bei Thieren, welche ausschliefslich mit Fleisch gefüttert wurden; die Leber ist nach ihnen das einzige Organ des Thierkörpers, welches im normalen Zustande Zucker enthält (7). Den Zucker selbst erhielten sie Zucker in der Leber.

(1) Aus Siebold und Kölliker's Zeitschrift für wissenschaftl. Zoologie I, 88 in Pharm. Centr. 1849, 29. — (2) Compt. rend. XXVII, 348; Pharm. Centr. 1848, 908. — (3) J. pharm. [3] XIV, 364. — (4) Repert. Pharm. [2] XLV, 61. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 360; Repert. Pharm. [3] II, 90. — (6) Compt. rend. XXVII, 514. — (7) Richtiger vielleicht : Zucker bei dem Auskochen mit Wasser liefert?

nicht im krystallisirten oder festen Zustande, aber sie wiefsen ihn nach durch Gährenlassen und Darstellung des dabei sich bildenden Alkohols (1).

Galle. Die Galle verschiedener Thiere war der Gegenstand der Untersuchung mehrerer Chemiker; besonders wurden die Ochsengalle und die Schweinegalle mit grofser Sorgfalt studirt. Wir berichten hier zuerst über die Resultate, zu welchen die Untersuchung der Ochsengalle geführt hat; die Angabe der Resultate, welche bei der Untersuchung der Galle von andern Thieren erhalten wurden, läfst sich dann leichter daran anlehnen.

Untersuchung der Ochsengalle. Ueber die Ochsengalle sind zwei Abhandlungen von Strecker (2) und eine von Mulder (3) veröffentlicht worden.

Man wird sich erinnern, dafs über die Constitution des Hauptbestandtheils der Ochsengalle, welcher neben geringen Mengen von Gallenblasenschleim, Fetten, Cholesterin und mehreren anorganischen Salzen beim Abdampfen des Inhalts der Gallenblase zurückbleibt, hauptsächlich zwei verschiedene Ansichten aufgestellt waren. Nach Berzelius besteht derselbe nämlich aus einem einzigen Mutterstoffe, dem *Bilin*, nebst verschiedenen Zersetzungsproducten desselben, welche zum Theil stickstofffreie Säuren sind, wie *Fellinsäure* und *Cholinsäure*, denen die Eigenschaft zukommt, mit Bilin gepaarte Verbindungen von saurer Natur einzugehen. Diese Verbindungen — *Bilifellinsäure* und *Bilicholinsäure* — sind indessen so locker, dafs schon durch Behandlung mit Aether eine theilweise Trennung eintritt, indem die Säuren sich in Aether lösen, während

(1) Versuche, welche im Laboratorium zu Giefsen angestellt wurden, haben diese Angaben für die Leber sowohl gras- als fleischfressender Thiere bestätigt. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 129; J. pr. Chem. XLVI, 137; J. pharm. [3] XIII, 215; Chem. Gaz. 1848, 149. Sodann Ann. Ch. Pharm. LXVII, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 881. 897; J. pr. Chem. XLVI, 143; J. pharm. [3] XV, 158; Laur. und Gerh. Compt. rend. des trav. chim. 1849, 43; Chem. Gaz. 1849, 49. 74. — (3) Scheik. Onderz. V, 1. Mulder hat aufserdem eine Kritik der Untersuchung Strecker's publicirt (Scheik. Onderz. IV, 605).

Bilin, als darin unlöslich, zurückbleibt. Diese Ansicht suchte später Mulder (1) in einer ausführlichen Untersuchung zu vertheidigen. — Eine andere Ansicht über die Constitution des Hauptbestandtheils der Ochsengalle ist von Demarçay zuerst aufgestellt, und von der Liebig'schen Schule hauptsächlich vertheidigt worden, dafs nämlich derselbe das Natronsalz einer stickstoffhaltigen Säure — *Gallensäure* oder *Choleïnsäure* — sei, welche sich nach der Auffindung des Schwefelgehalts des Taurins durch Redtenbacher als schwefelhaltig erwies.

Untersuchung der Ochsengalle.

Durch eine ausführliche Untersuchung ist nun Strecker zu dem Schlusse gelangt, dafs der organische Bestandtheil der Ochsengalle zwar einen sauren Character besitzt, aber aus zwei verschiedenen Substanzen besteht, die indessen bei der Zersetzung einerseits dieselben *stickstofffreien* Producte, andererseits verschiedene *stickstoffhaltige* Körper, nämlich *Glycocoll* und *Taurin* liefern, so dafs man die zwei Säuren als gepaarte Verbindungen derselben Säure mit Glycocoll und Taurin betrachten kann. Wir theilen die Resultate der Untersuchung in der Reihenfolge mit, dafs wir zuerst die mit Glycocoll gepaarte Säure (Cholsäure) und ihre Zersetzungsproducte durch Alkalien und Säuren beschreiben, worauf wir die mit Taurin gepaarte Säure (Choleïnsäure) abhandeln werden.

Die eine dieser Säuren ist die schon vor längerer Zeit von L. Gmelin entdeckte *Cholsäure*, für welche Strecker folgende Bereitungsweise empfiehlt. Frische Ochsengalle wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand gepulvert, in absolutem Alkohol gelöst, und die gefärbte Flüssigkeit mit Aether versetzt. Es entsteht hierdurch ein stark gefärbter, mehr oder weniger syrupartiger Absatz, welcher bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit zuweilen der ganzen Masse nach, in der Regel aber nur theilweise sich in ein Haufwerk nadelförmiger Krystalle

(1) Scheik. Onderz. IV, 1.

Untersuchung der Ochsengalle. (Platner's krystallisirte Galle) verwandelt. Gebraucht man die Vorsicht, durch eine unzureichende Menge von Aether nur einen Theil auszufällen, so enthält der erste Absatz fast sämmtlichen Farbstoff und verhältnifsmäfsig mehr von dem schwefelhaltigen Körper, und die von demselben abgegossene alkoholische Flüssigkeit giebt auf Zusatz von mehr Aether einen neuen fast farblosen Niederschlag, der nach kurzem Verweilen in der Flüssigkeit sich in eine Masse von strahlenförmig gruppirten Krystallnadeln verwandelt (1). Nach 24stündigem Stehen giefst man die Flüssigkeit von ihm ab, wascht ihn mit einer Mischung von Alkohol und Aether ab, und löst ihn noch feucht in Wasser auf. Diese wässerige Lösung giebt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine milchige Flüssigkeit, die nach einigen Stunden eine Menge von weifsen Nadeln abscheidet, so dafs häufig die ganze Flüssigkeit zu einer Masse erstarrt. Zwischen den Krystallen beobachtet man in der Regel einige ölartige, gefärbte Tropfen. Man wirft die Masse auf ein Filter, wascht sie mit kaltem Wasser aus, worin die ölartigen Tropfen sich lösen, und behandelt endlich den Rückstand mit kochendem Wasser, worin er sich zum gröfsten Theile mit Hinterlassung von perlmutterglänzenden Schüppchen löst, worauf die heifs filtrirte Flüssigkeit beim Erkalten wieder zu einer Masse von Krystallnadeln erstarrt, welche reine Cholsäure darstellen. Der auf dem Filter gebliebene Rückstand ist eine in Wasser unlösliche Modification der Cholsäure, welche sich durch Auflösen in Alkohol und Fällen durch Zusatz von Wasser wieder in Cholsäure verwandelt; Strecker nennt dieselbe *Paracholsäure*. — Eine andere Darstellungsweise der Cholsäure ist der von L. Gmelin angegebenen ähnlich; man benutzt hierzu den durch Zusatz von Bleizuckerlösung in frischer Ochsengalle erzeugten Niederschlag, welchen man

(1) Platner (J. pr. Chem. XL, 129; Pharm. Centr. 1847, 222) läfst aus der abgegossenen alkoholischen Flüssigkeit, ohne nochmals Aether zuzusetzen, die Krystalle in der Kälte sich absetzen.

in Wasser (Mulder) oder in Essigsäure vertheilt (L. Gmelin), oder endlich trocknet, in Alkohol löst (Strecker), und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. In den zwei ersten Fällen wascht man das Schwefelblei zuerst mit kaltem Wasser aus, hierauf mit kochendem Wasser; im letzteren Falle dagegen wird die alkoholische Flüssigkeit filtrirt, und das Schwefelblei mit Wasser ausgewaschen, welches man in die alkoholische Flüssigkeit fliefsen läfst, worauf die milchig gewordene Lösung beim Stehen Krystalle von Cholsäure absetzt. Die hierdurch erhaltene Cholsäure ist indessen nach Mulder ammoniakhaltig, und mufs durch Auflösen in Barytwasser davon befreit werden. Untersuchung der Ochsengalle.

Die Cholsäure bildet feine weifse Nadeln, welche selbst bei 300facher Vergröfserung kaum einen Durchmesser zeigen; auf dem Filter gesammelt sind sie anfangs sehr voluminös, ziehen sich aber nach und nach zu einem seideglänzenden Blatt zusammen. 1000 Th. kaltes Wasser lösen 3,3 Th. Säure, 1000 kochendes 8,3 Th. Die wässerige Lösung schmeckt süfs und etwas bitter, besitzt saure Reaction, und giebt nur mit basisch-essigs. Bleioxyd eine Fällung. In Alkohol ist die Säure sehr leicht löslich, und hinterbleibt beim Verdampfen in der Wärme als harzartige Masse. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser zu einer milchigen, filtrirbaren Flüssigkeit, welche nach mehreren Stunden unter Abscheidung von Krystallnadeln klar wird. In Aether ist die Säure wenig löslich, wird aber davon nur schwierig aus der alkoholischen Lösung gefällt. In kalter Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure löst sie sich reichlich auf; beim Kochen der Lösung mit Mineralsäuren bildet sich ein harzartiger Niederschlag. In kaustischen Alkalien, Ammoniak und Barytwasser löst sich die Säure leicht auf, und auf Zusatz von Essigsäure wird sie wieder in amorphem Zustand gefällt. Die Cholsäure kann in 3 Modificationen erhalten werden; die eine derselben ist die beschriebene, eine zweite der so eben erwähnte amorphe Niederschlag, der beim Verweilen in der Flüs-

Untersuchung der Ochsengalle. sigkeit und schneller auf Zusatz von Aether krystallisirt; eine dritte ist die *Paracholsäure* (S. 898), perlmutterglänzende Blättchen, die unter dem Mikroscop als sechsseitige Tafeln erscheinen, an welchen zwei gegenüberstehende Seiten beträchtlich gröfser sind als die andern. Die Paracholsäure ist in Wasser unlöslich; sie geht durch Auflösen in Alkohol oder in Alkalien in gewöhnliche Cholsäure über, welche beim Kochen mit Wasser wieder theilweise Paracholsäure liefert.

In Betreff der chemischen Formel der Cholsäure und ihrer Zersetzungsproducte sind Strecker und Mulder verschiedener Ansicht; Mulder nimmt nämlich in der Cholsäure 54 Aequiv., Strecker 52 Aequiv. Kohlenstoff an, welche Differenz von 2 C sich in allen Zersetzungsproducten wieder findet. Zur Vergleichung führen wir beide Formeln nebst den analytischen Resultaten (1) an; die analytischen Resultate beider Chemiker weichen indessen nicht bedeutend von einander ab.

Zusammensetzung der Cholsäure:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
$C_{54}H_{44}NO_{12}$ (Mulder)	66,6	9,0	2,9	21,5
$C_{52}H_{43}NO_{12}$ (Strecker)	67,1	9,3	3,0	20,6
3 Versuche (Mulder)	66,5—66,8 (66,6)	9,2—9,3 (9,3)	3,2—3,3 (3,3)	—
9 Versuche (Strecker)	66,8—67,4 (67,1)	9,2—9,4 (9,3)	2,7—3,2 (3,0)	—

Die Cholsäure bildet mit den Alkalien und den alkalischen Erden in Wasser leichtlösliche Salze, mit den schweren Metalloxyden in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Salze; sämmtliche Salze lösen sich in Alkohol auf. Die Salze lassen sich zum gröfsten Theil sowohl in krystallisirtem als in amorphem Zustande darstellen, in ersterem am besten durch Fällen aus der alkoholischen Lösung mittelst Aether, in letzterem durch Abdampfen der Lösung oder beim Niederschlagen aus der wässerigen Lösung. — *Chols. Natron* wird durch Auflösen von Cholsäure in kohlens.

(1) Die eingeklammerten Zahlen stellen das berechnete Mittel der Analysen dar.

Natron bis zur Neutralisation und Abdampfen der Lösung dargestellt. Es wird aus der wässerigen Lösung durch Natronlauge oder concentrirtes kohlens. Natron als amorphe Masse gefällt. Aus der alkoholischen Lösung wird das Salz durch Aether in sternförmig gruppirten weifsen Nadeln abgeschieden. Es schmilzt beim Erhitzen und brennt mit rufsender Flamme unter Hinterlassung einer leicht schmelzbaren Asche von alkalischer Reaction, welche cyan's. Natron enthält. Nach Mulder wird das Salz erst bei 130° wasserfrei, wogegen Strecker's Analysen des bei 100° getrockneten Salzes sprechen. Die Zusammensetzung des chols. Natrons ist 1) nach Mulder, 2) nach Strecker:

Untersuchung der Ochsengalle.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Natron
1) $C_{54}H_{48}NO_{12}$,NaO	63,7	8,5	2,8	18,9	6,1
2) $C_{52}H_{42}NO_{11}$,NaO	64,1	8,6	2,9	18,0	6,4
3 Versuche (Strecker)	63,8—63,9	8,7—8,8	—	—	6,1—6,2 (6,2)
1 Versuch (Mulder)	64,1	8,7	—	—	6,3

Das *Kalisalz* der Cholsäure gleicht in jeder Beziehung dem Natronsalz. — Das neutrale *chols. Ammoniak* stellt Strecker durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung der Säure dar; nach einiger Zeit oder bei Zusatz von Aether augenblicklich entstehen nadelförmige Krystalle. Dieselben verlieren schon beim Trocknen im leeren Raum Ammoniak und nehmen eine saure Reaction an; dasselbe geschieht beim Kochen der wässerigen Lösung. Mulder fand, indem er zuerst trocknes Ammoniakgas über Cholsäure leitete und hierauf bei 100° eine Stunde lang trockne Luft, eine Gewichtszunahme von 1,6 pC., woraus er auf die Existenz eines sauren Ammoniaksalzes schliefst. — *Chols. Baryt* wird durch Auflösen von Cholsäure in Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure und Verdampfen zur Trockne als weifse, amorphe Masse erhalten. Zur Analyse wurde er nochmals in absolutem Alkohol gelöst, worin er indessen weit weniger löslich ist als in Wasser; 1000 Th. Wasser von 15° lösen 162 Th. Barytsalz.

Untersuchung der Ochsengalle.

Zusammensetzung des chols. Baryts:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Baryt
$C_{54}H_{43}NO_{12}$,BaO (M.)	58,5	7,9	2,5	17,2	13,8
$C_{52}H_{42}NO_{11}$,BaO (Str.)	58,6	7,9	2,6	16,5	14,3
1 Versuch (Mulder)	58,6	8,0	—	—	14,1
3 Versuche (Strecker)	58,2; 58,2; 58,4	8,0; 8,1; 8,1	—	—	14,8; 14,8; 14,4

Mulder giebt an, dafs das bei 100° getrocknete Salz bei 130° noch 0,8 pC. Wasser (½ Aeq.) verliere; Strecker trocknete bei 100°.

Mulder hat aufserdem noch das *chols. Bleioxyd* durch Auflösen von Cholsäure in überschüssigem kohlens. Natron und Fällen mit Bleizucker dargestellt. Es wurde hierauf in Alkohol gelöst und durch Wasser wieder niedergeschlagen. Mulder stellt dafür die Formel $C_{54}H_{43}NO_{12}$, PbO auf; der gefundene Gehalt an Bleioxyd (18,3 pC.) weicht von dem berechneten (18,9 pC.) zu weit ab, um der Analyse Gewicht geben zu können.

Zersetzungsproducte der Cholsäure durch Alkalien. Kocht man Cholsäure längere Zeit mit einer heifs gesättigten Lösung von Barythydrat, so erleidet dieselbe nach Strecker eine Zersetzung, indem sie sich in eine stickstofffreie Säure, welche *Cholalsäure* genannt wurde, und in *Glycocoll* spaltet. Man mufs, um der vollständigen Zersetzung sicher zu sein, das Kochen 12 Stunden oder länger anhalten; die Barytlösung bleibt hierbei ganz klar, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Nimmt man die Zersetzung in einer Retorte mit Vorlage vor, so beobachtet man fortwährend eine geringe Ammoniakentwickelung, und das destillirte Wasser enthält einen unangenehm riechenden Körper in geringer Menge gelöst. Beide Körper sollen secundäre Producte des Glycocolls sein. Aus dem Rückstand in der Retorte gewinnt man die Cholalsäure und das Glycocoll in folgender Weise. Man wascht denselben mit kochendem Wasser aus, und zersetzt den zurückbleibenden cholals. Baryt mit Salzsäure, wodurch die Cholalsäure harzartig sich abscheidet. Die von dem cholals. Baryt abfiltrirte Flüssigkeit und das Waschwasser werden durch

Einleiten von Kohlensäure von dem Barytüberschuſs befreit; die filtrirte Lösung wird mit Salzsäure versetzt, wodurch noch eine Portion Cholalsäure abgeschieden wird; aus der Lösung endlich wird der Baryt durch Schwefelsäure gefällt. Durch Kochen mit Bleioxydhydrat werden Salzsäure und Schwefelsäure entfernt, das gelöste Bleioxyd endlich durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, worauf die Lösung beim Verdampfen prismatische Krystalle von Glycocoll absetzt. Strecker hat durch Vergleichung der Eigenschaften und durch die Analyse die Identität des aus der Cholsäure erhaltenen Stoffes mit Glycocoll erwiesen. Untersuchung der Ochsengalle.

Die neben dem Glycocoll bei dieser Zersetzung auftretende stickstofffreie Säure, welche Strecker *Cholalsäure* nennt, ist mit der Cholsäure Demarçay's, welche dieser Chemiker aus Ochsengalle durch Kochen mit Kali erhielt, identisch. Es ist oben angegeben, wie sie von dem Baryt getrennt wurde; man läſst die harzartig gefällte Masse in der Flüssigkeit so lange liegen, bis sie hart und zerreiblich geworden ist, worauf man sie mit kaltem Wasser auswascht und hierauf in kochendem Alkohol löst, woraus sie beim Erkalten krystallisirt.

Die aus Alkohol krystallisirte Cholalsäure zeigt quadratische Pyramiden mit abgestumpften Seitenecken oder Tetraëder des quadratischen Systems mit abgestumpften Seitenkanten, in welchen nach H. Kopp das Verhältniſs der Hauptaxe zu einer Nebenaxe = 0,7946 : 1 ist. Die Krystalle sind farblos, glasglänzend, leicht zerbrechlich; an trockner Luft werden sie unter Wasserverlust undurchsichtig, weiſs. Sie erfordern 750 Thl. kochendes, 4000 Thl. kaltes Wasser zur Lösung. Ihr Geschmack ist bitter, mit wenig süſsem Nachgeschmack. In kochendem Alkohol lösen sie sich reichlich auf; kalter 70procentiger Alkohol hält 4,8 pC. Säure gelöst. Auf Zusatz von Wasser wird die alkoholische Lösung milchig getrübt und scheidet beim ruhigen Stehen nadelförmige, starkglänzende Krystalle, in der Regel vermengt mit Tetraëdern, aus. Die Säure bedarf

Untersuchung der Ochsengalle. 27 Thl. Aether zur Lösung. Die aus der ätherischen Lösung sich ausscheidenden Krystalle sind rhombische Tafeln des gerade-rhombischen Systems; H. Kopp hat dieselben beschrieben. Die verschiedenen Krystallformen sind durch verschiedenen Gehalt an Krystallwasser bedingt; die im quadratischen System krystallisirte Säure besitzt die Formel $C_{48}H_{40}O_{10} + 5\,HO$, die Krystalle des rhombischen Systems $C_{48}H_{40}O_{10} + 2\,HO$; erstere verliert bei 100° sämmtliches Krystallwasser, letztere bei dieser Temperatur nur 1 Aeq. Wasser.

Die Zusammensetzung der Cholalsäure mufs nach Strecker durch die Formel $C_{48}H_{40}O_{10}$ dargestellt werden. Mulder giebt, ohne jedoch selbst Versuche angestellt zu haben, der Säure die Formel $C_{100}H_{81}O_{21}$. Für die Salze dieser Säure hat Mulder keine Formeln aufgestellt; wir theilen die Zusammensetzung derselben zur Vergleichung mit, wie sie sich nach Mulder's Annahme für die Säure berechnet :

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
$C_{100}H_{81}O_{21}$ (Mulder)	70,6	9,5	19,9
$C_{48}H_{40}O_{10}$ (Strecker)	70,6	9,8	19,6
4 Versuche (Strecker)	69,9—70,8 (70,4)	9,7—10,0 (9,9)	—

Die Cholalsäure löst sich in verdünnten Lösungen der Alkalien oder kohlens. Alkalien leicht auf, und beim Verdampfen der Lösungen bleiben die Salze krystallinisch zurück. Die wässerige Lösung von cholals. Kali, welche 3 pC. Cholalsäure enthält, giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, mit Chlorcalcium eine kleisterartig dicke Fällung, mit Kupferlösung einen bläulich weifsen, mit Manganoxydullösung einen weifsen, halbkrystallinischen Niederschlag; mit Quecksilberchlorid, Quecksilberoxydullösung und Silberlösung weifse Niederschläge, welche beim Kochen sich theilweise lösen. In Alkohol sind sämmtliche cholals. Salze löslich. Die Salze besitzen einen stark bitteren, zugleich wenig süfsen Geschmack. Mit Zuckerlösung und concentrirter Schwefelsäure erwärmt zeigen sie

die violettrothe Färbung wie Cholsäure. — Das *Kalisalz* wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in nadelförmigen Krystallen gefällt; es krystallisirt auch beim Abdampfen der alkoholischen Lösung. Die wässerige Lösung desselben wird durch starke Kalilauge gefällt. Untersuchung der Ochsengalle.

Zusammensetzung des cholals. Kalis :

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Kali
$C_{100}H_{78}O_{18}, 2KO$ (M.)	64,9	8,5	16,4	10,2
$C_{48}H_{39}O_{9}, KO$ (Str.)	64,6	8,7	16,1	10,6
Versuch (Strecker)	63,9; 64,0	8,7; 8,8	—	10,5; 11,2

Das *Natronsalz* ist dem Kalisalze sehr ähnlich. — Das *Ammoniaksalz* wurde wie das chols. Ammoniak dargestellt; es verliert beim Kochen, sowie an der Luft, allmälig Ammoniak. — Zur Darstellung des *Barytsalzes* löst man Cholalsäure in Barytwasser auf, fällt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, und dampft die Lösung ein, wobei sie sich mit einer, auf der unteren Seite seidenglänzenden, oben warzenförmigen krystallinischen Haut von cholals. Baryt bedeckt. Das Salz bedarf 30 Thl. kaltes und 23 Thl. kochendes Wasser zur Lösung; in Alkohol ist es leichter löslich. Sowohl die wässerige als die alkoholische Lösung dieses Salzes wird durch längeres Durchleiten eines Kohlensäurestroms zersetzt.

Zusammensetzung des bei 100° oder 150° getrockneten Barytsalzes :

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Baryt
$C_{100}H_{78}O_{18}, 2BaO$ (M.)	61,0	8,0	15,5	15,5
$C_{48}H_{39}O_{9}, BaO$ (Str.)	60,6	8,2	15,1	16,1
4 Versuche (Strecker)	59,9—60,3 (60,1)	8,2—8,3 (8,2)	—	15,9—16,2 (16,1)

Das *Kalksalz* wird durch Fällung als dicker molkiger Niederschlag erhalten, der auf Zusatz von Aether krystallisirt. Eine Kalkbestimmung führte zu der Formel $C_{48}H_{39}O_{9}, CaO$. — Das *Silbersalz* ist in Wasser wenig löslich; es krystallisirt beim Abkühlen der kochenden Lösung und wird bei 100° nach und nach schwarz.

Die bei der Zersetzung der Cholsäure durch Alkalien

Untersuchung der Ochsengalle.

oder alkalische Erden stattfindende Reaction läfst sich durch folgende Gleichungen ausdrücken :

$$C_{52}H_{43}NO_{12} + 2HO = C_{48}H_{40}O_{10} + C_4H_5NO_4 \text{ (Strecker)}$$
$$C_{54}H_{44}NO_{12} + 1\tfrac{1}{2}HO = C_{50}H_{40\frac{1}{2}}O_{10\frac{1}{2}} + C_4H_5NO_4 \text{ (Mulder)}$$

Auch diese Gleichungen sprechen zu Gunsten der Formel Strecker's, indem nach dieser die Spaltungsweise der Cholsäure derjenigen der Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll entsprechend ist, bei welcher gleichfalls 2 Aeq. Wasser aufgenommen werden.

Zersetzung der Cholsäure durch Säuren. Die Lösung der Cholsäure in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure trübt sich, wenn man sie erhitzt, sehr bald unter Abscheidung ölartiger Tropfen, die beim Erkalten fest und harzartig werden. Die abgeschiedene Masse stellt eine neue Säure dar, welche mit den Alkalien lösliche Salze, mit den alkalischen Erden dagegen unlösliche Salze bildet. Die Lösungen der neuen Säure in Kali oder Ammoniak unterscheiden sich ferner noch von denjenigen der Cholsäure dadurch, dafs sie durch Salmiak sowie durch viele Salzlösungen gefällt werden. Strecker glaubt, dafs je nach der Dauer des Kochens zwei verschiedene Säuren entstehen; es wäre aber auch möglich, dafs die durch die Analyse gefundenen Differenzen von einer Verschiedenheit der zum Trocknen angewendeten Temperatur herrührten. Strecker giebt der einen dieser Säuren die Formel $C_{52}H_{41}NO_{10} = C_{52}H_{43}NO_{12} - 2\,HO$, der anderen $C_{52}H_{39}NO_8 = C_{52}H_{43}NO_{12} - 4\,HO$. Erstere Säure scheint später auch von Mulder erhalten worden zu sein, indem er den Bleiniederschlag aus Ochsengalle in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzte, das Schwefelblei zuerst mit kochendem Wasser auszog und hierauf den Rückstand mit Alkohol behandelte. Die alkoholische Lösung wurde durch Wasser gefällt, der krystallinische Theil des Niederschlags durch Aufrühren in Wasser von dem harzartigen getrennt, und endlich die Krystalle durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. Zur Befreiung von bei-

gemengter Paracholsäure mufs die Säure noch mit Barytwasser behandelt werden, womit sie einen in Wasser unlöslichen Niederschlag bildet, der mit Salzsäure zerlegt wird, worauf die abgeschiedene Säure aus Alkohol in durchscheinenden, stark glänzenden Nadeln krystallisirt. Mulder giebt dieser Säure den Namen *Cholonsäure;* er scheint nicht bemerkt zu haben, dafs dieselbe Säure früher von Strecker, wenn gleich nur im amorphen Zustande, erhalten wurde. Die Zusammensetzung dieser Säure ist : Untersuchung der Ochsengalle.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
$C_{54}H_{42}NO_{11}$ (Mulder)	69,2	9,0	3,0	18,8
$C_{52}H_{41}NO_{10}$ (Strecker)	69,8	9,2	3,1	17,9
2 Versuche (Strecker)	70,5; 70,6	9,4; 9,5	—	—
4 Versuche (Mulder)	69,1—69,5 (69,4)	9,3—9,6 (9,4)	3,2; 3,4	—

Cholons. Natron ist das einzige Salz dieser Säure, welches untersucht wurde. Es wurde von Mulder auf dieselbe Weise wie das chols. Natron dargestellt, und in Krystallen erhalten. Seine Zusammensetzung ist :

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Natron
$C_{54}H_{41}NO_{10}$,NaO (M.)	66,1	8,4	2,8	16,4	6,3
$C_{52}H_{40}NO_{9}$, NaO (Str.)	66,5	8,5	2,9	15,5	6,6
Gefunden (Mulder)	66,2; 65,9	8,9; 9,0	2,6	—	6,7; 6,6

Choloïdinsäure. Diese Säure entsteht nach den Versuchen Strecker's aus Cholsäure, wenn man, nachdem die vorhergehende Säure beim Kochen mit Salzsäure sich abgeschieden hat, mit dem Kochen fortfährt. Der anfangs fast flüssige Niederschlag wird bei fortgesetztem Kochen mit concentrirter Salzsäure allmälig fester und bleibt endlich in der kochenden Flüssigkeit ungeschmolzen. Man löst denselben nach dem Auswaschen mit Wasser in Alkohol, und fällt die Lösung durch Wasser; der Niederschlag wird hierauf nochmals in Alkohol gelöst und durch Aether wieder gefällt. Die so erhaltene Choloïdinsäure ist fest, weifs, gewöhnlich etwas gelb gefärbt, pulverisirbar; sie schmilzt in kochendem Wasser ohne gelöst zu werden. Getrocknet schmilzt sie erst über 150°. In Alkohol löst sie sich leicht auf, Zusatz von Wasser macht die Lösung

Untersuchung der Ochsengalle. milchig und scheidet die Säure als harzartige Masse ab. In Aether löst sich die Säure nur wenig auf. Die Choloïdinsäure reagirt sauer; sie verbindet sich mit Basen und treibt Kohlensäure aus kohlens. Alkalien beim Erwärmen aus. Die schwächsten Säuren, selbst Kohlensäure, scheiden aus den wässerigen Lösungen der Salze Choloïdinsäure ab. Die Salze schmecken rein bitter; sie lassen sich nicht in krystallinischer Form darstellen. Die Alkalisalze sind in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich; mit den Erden und schweren Metalloxyden bildet die Säure in Wasser unlösliche Salze, welche sich sämmtlich in Alkohol lösen.

Zusammensetzung der Choloïdinsäure (1) :

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
$C_{100}H_{78}O_{18}$ (Mulder)	72,1	9,5	18,4
$C_{48}H_{39}O_{9}$ (Strecker)	72,2	9,8	18,0
Gefunden (Strecker)	71,9; 72,0	9,8; 9,8	—

Das *Barytsalz* der Säure wurde durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit Barytwasser dargestellt und durch Auflösen in Alkohol gereinigt.

Zusammensetzung des bei 120° getrockneten Salzes :

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Baryt
$C_{48}H_{39}O_{9}$,BaO (Str.)	60,6	8,2	15,1	16,1
Versuch (Strecker)	60,4	8,3	—	16,1

Die salzsäurehaltige Flüssigkeit, aus welcher sich die Choloïdinsäure abgeschieden hat, giebt beim Verdampfen zur Trockne einen krystallinischen Rückstand von salzs. Glycocoll. Die Zersetzung der Cholsäure in Choloïdinsäure und Glycocoll läfst sich, wenn man auf die Zwischenproducte keine Rücksicht nimmt, durch die Gleichung $C_{52}H_{43}NO_{12} + HO = C_{48}H_{39}O_{9} + C_4H_5NO_4$ darstellen. Dieselbe Säure erhält man auch aus Cholalsäure, wenn man sie mit starker Salzsäure kocht, oder auf 200° erhitzt, wobei 1 Aeq. Wasser (gefunden 2,2 und 2,4 pC., berechnet 2,2 pC.) austritt.

(1) Gerhardt (in seinen und Laurent's Compt. rend. des trav. chim. 1849, 48) schreibt die Formel dieser Säure $C_{48}H_{38}O_{8} + HO$ und die ihrer Salze $C_{48}H_{37}O_{7}$, MO + 2 HO.

Dyslysin. Kocht man die Choloïdinsäure längere Zeit mit rauchender Salzsäure, so erleidet sie eine weitere Zersetzung. Die durch 12stündiges Kochen erhaltene harzartige Masse schmilzt in kochendem Wasser nicht mehr; sie löst sich nicht mehr in kaltem Alkohol auf, sehr wenig in kochendem, leicht dagegen in Aether. Durch Kochen mit einer alkoholischen Kalilösung oder durch Schmelzen mit Kalihydrat wird das hierbei erhaltene *Dyslysin* wieder zurück in Choloïdinsäure verwandelt. Es ist stets mehr oder weniger braun gefärbt; am reinsten erhält man es durch Auflösen in Aether und Fällen durch Zusatz von absolutem Alkohol. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist: Untersuchung der Ochsengalle.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
$C_{100}H_{72}O_{12}$ (Mulder)	77,2	9,4	13,5
$C_{48}H_{34}O_{6}$ (Strecker)	77,4	9,7	12,9
2 Versuche (Strecker)	77,6; 77,3	9,7; 9,6	—
2 Versuche (Mulder)	76,9; 77,0	9,6; 9,5	—

Dyslysin läfst sich nach Strecker auch durch Erhitzen von Choloïdinsäure auf 300 bis 310° darstellen; auch hierbei tritt eine Bräunung ein.

Die Entstehung des Dyslysins aus Choloïdinsäure erklärt sich durch Austreten von 3 Aeq. Wasser. Wie man sieht, nehmen die sauren Eigenschaften von der Cholalsäure an immer mehr ab, je mehr Wasser austritt; das Dyslysin ist endlich unfähig, sich mit Basen zu vereinigen.

Wir kommen nun zu der zweiten in der Ochsengalle enthaltenen Säure (S. 897), welche Strecker *Choleïnsäure* nennt. — Neben der Cholsäure ist in der Ochsengalle noch eine beträchtliche Menge einer organischen Substanz enthalten, welche weder durch Säuren, noch durch neutrales essigs. Bleioxyd gefällt wird. Es ist dies derjenige Körper, welcher von Berzelius mit dem Namen *Bilin* bezeichnet wurde. Nach der Untersuchung Strecker's besitzt derselbe indessen die Eigenschaften einer Säure, insofern er im Stande ist, sowohl mit den Alkalien Verbindungen einzugehen, welche ohne Reaction auf Pflanzenfarben sind,

Untersuchung der Ochsengalle. als auch sich mit Metalloxyden zu vereinigen. Diese Verbindungen sind indessen in Wasser gröfstentheils löslich, so dafs die Lösung dieses Stoffes mit den meisten Metalllösungen (basisch-essigs. Bleioxyd z. B. ausgenommen) keinen Niederschlag giebt; die Säure selbst ist in Wasser sowie in Alkohol löslich; sie besitzt die Eigenschaft, Cholsäure aufzulösen, so dafs es Strecker nicht gelang, dieselbe aus Ochsengalle im reinen Zustande darzustellen. Strecker bezeichnet diese Säure mit dem Namen *Choleïnsäure*, und sie ist nach ihm neben Cholsäure der einzige organische Stoff des durch Aether aus der alkoholischen Lösung der Galle gefällten Niederschlags. Strecker hat die Ansicht aufgestellt, dafs diese Säure eine gepaarte Verbindung von Cholalsäure und Taurin sei; er stützt sich hierbei besonders auf die von ihm beobachtete Thatsache, dafs der durch basisch-essigs. Bleioxyd in der Ochsengalle erzeugte Niederschlag, welcher neben Cholsäure noch eine schwefelhaltige Säure enthält, bei der Zersetzung mit concentrirtem kochendem Barytwasser neben Glycocoll und Taurin nur Cholalsäure liefert. Ein Theil der hierbei erhaltenen Cholalsäure ist mit Glycocoll, ein anderer mit Taurin verbunden gewesen. Die Identität der auf diese Weise dargestellten Säure mit der aus Cholsäure dargestellten Cholalsäure wurde durch die Analyse der Säure sowie des Barytsalzes dargethan. Strecker stellt hiernach für die Choleïnsäure folgende Formel auf: $C_{52}H_{45}NO_{14}S_2 = C_{48}H_{40}O_{10} + C_4H_7NO_6S_2 - 2\,HO$; zur Begründung derselben führt er die Analogie mit Cholsäure, die Unfähigkeit des Taurins, als solches salzartige Verbindungen einzugehen, und endlich die Analyse verschiedener Gemenge von chols. und choleïns. Salzen an. — Die Choleïnsäure besitzt nach der Angabe Strecker's folgende Eigenschaften. Die Säure ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether; ihre Lösungen können nicht zur Trockne verdampft werden ohne Zersetzung zu erleiden, deren Anfang sich durch Fällbarkeit durch verdünnte Mineralsäuren bemerk-

lich macht. In Verbindung mit Basen besitzt die Säure dagegen gröfsere Beständigkeit. Die Salze derselben mit alkalischer Basis sind in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; an feuchter Luft nehmen sie Wasser auf, ohne jedoch zu zerfliefsen; in Berührung mit Aether verwandeln sie sich nach längerer Zeit in eine Masse strahlenförmiger Krystallnadeln. Die Salze blähen sich beim Erhitzen auf, verbrennen mit rufsender Flamme und hinterlassen eine leicht schmelzbare Asche. Sie besitzen einen süfsen Geschmack, der hintennach wenig bitter ist. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Säuren nicht gefällt, selbst nicht von concentrirter Schwefelsäure. Beim Kochen trübt sich die mit Säure versetzte Lösung unter Abscheidung von Choloïdinsäure; die Flüssigkeit enthält hierauf Taurin gelöst. Concentrirte Lösungen von Kalihydrat oder kohlens. Kali scheiden aus der wässerigen Lösung der choleïns. Salze das Kalisalz der Säure vollständig aus. Die neutralen Lösungen der choleïns. Salze geben mit den Lösungen der alkalischen Erden, sowie mit den meisten Lösungen der schweren Metalloxyde keinen Niederschlag. Basisch-essigs. Bleioxyd erzeugt darin weifse Flocken, die sich zu einer pflasterartigen Masse vereinigen; in vielem kochendem Wasser löst sich der Niederschlag vollständig auf, was leichter noch bei einem Ueberschufs von essigs. Bleioxyd geschieht. Nach der Fällung durch basisch-essigs. Bleioxyd entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein neuer Niederschlag, doch bleibt stets ein nicht unbeträchtlicher Theil der Choleïnsäure in Lösung.

Untersuchung der Ochsengalle.

Die Lösungen der choleïns. Salze geben weder mit Kupfer- oder Silberoxydlösungen, noch mit Quecksilberchloridlösung Niederschläge; wenig Eisenchorid giebt eine im Ueberschusse lösliche Fällung, salpeters. Quecksilberoxydul oder Zinnchlorür giebt weifse Flocken. — Die Choleïnsäure giebt, wie die Cholsäure, die von Pettenkofer entdeckte Reaction mit Zucker und Schwefel-

Untersuchung der Ochsengalle. säure. — Sie liefert bei ihrer Zersetzung durch Kochen mit Barythydrat oder Kali Cholalsäure und Taurin; bei der Zersetzung mit kochender Salzsäure entsteht Taurin und Choloïdinsäure, oder bei fortgesetztem Kochen Dyslysin. Es ergiebt sich hieraus, dafs sie eine der Cholsäure ähnliche Constitution hat; beide lassen sich als gepaarte Verbindungen der Cholalsäure betrachten, einerseits mit Glycocoll (Cholsäure), andererseits mit Taurin (Choleïnsäure).

Alle hier angegebene Eigenschaften der Choleïnsäure wurden an der in der Fischgalle enthaltenen Säure festgestellt; diese Galle enthält, wie Strecker (1) gezeigt hat, fast nur choleïns. Salze. Die in der Ochsengalle enthaltene Choleïnsäure läfst sich nicht frei von Cholsäure erhalten; beide Säuren, wenn einmal vermischt, lassen sich nicht mehr von einander vollständig trennen; weder gelingt es, die Choleïnsäure durch Metalllösungen niederzuschlagen, ohne gleichzeitig Cholsäure mitzufällen, noch die Cholsäure vollständig in Verbindung mit Metalloxyden niederzuschlagen, so dafs nichts mehr von ihr bei der noch aufgelösten Choleïnsäure bliebe. Ziemlich vollständig kann man indefs die Choleïnsäure von Cholsäure befreien, indem man eine alkoholische Lösung der Ochsengalle theilweise mit Aether fällt, den zuerst entstehenden Niederschlag, welcher vorzugsweise choleïns. Salze enthält, wieder in Alkohol löst, und diese Operation wiederholt. Eine geringe Beimischung von Cholsäure ändert die Reactionen der Choleïnsäure nicht.

Strecker hat zu zeigen gesucht, dafs der Hauptbestandtheil der Ochsengalle, welcher in Alkohol löslich ist und durch Aether gefällt wird, aufser chols. und choleïns. Salzen keine anderen Bestandtheile enthält. Er führt eine grofse Anzahl von Analysen dieses Hauptbestandtheils der Ochsengalle, sowie verschiedener daraus dargestellter Bleioxyd- oder Kali- und Barytverbindungen an, aus welchen sich ergiebt, dafs auf 1 Aeq. Basis 52 Aeq. Kohlenstoff

(1) Liebig, Poggendorff und Wöhler's Handwörterbuch der Chemie III, 249.

und 42 bis 44 Aeq. Wasserstoff enthalten sind (oder in den basischen Bleisalzen auf 2¼ Aeq. Bleioxyd 52 Aeq. Kohlenstoff). Verschiedene Salze, in welchen der Schwefelgehalt bestimmt wurde, berechnet er als Gemenge von choleïns. und chols. Salzen, in ziemlicher Uebereinstimmung mit den analytischen Resultaten. Hinsichtlich der Einzelnheiten müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Aufser der Ochsengalle sind die Gallen verschiedener anderen Thiere Gegenstand der Untersuchung gewesen.

Gundelach und Strecker (1) haben die Schweinegalle untersucht, und dieselbe von der Ochsengalle in vielen Beziehungen abweichend gefunden. Es ist schon lange durch Thenard's Untersuchung bekannt, dafs die Schweinegalle von Essigsäure gefällt wird, und in neuester Zeit war Gorup-Besanez (2) zu dem Schlusse gelangt, dafs die in der Schweinegalle enthaltene Säure Choloïdinsäure, also frei von Schwefel und Stickstoff, sei. Gundelach und Strecker haben als Hauptbestandtheil dieser Galle das Alkalisalz (hauptsächlich Natronsalz) einer eigenthümlichen stickstoffhaltigen Säure erkannt, welcher sie den Namen *Hyocholinsäure* (von ὗς, ὑός und χολή) gaben. — Frische Schweinegalle hinterläfst beim Abdampfen bei 100° im Mittel 11,2 pC. Rückstand, wobei geringe Mengen von Ammoniak und einer flüchtigen unangenehm riechenden Substanz weggehen. Bei der Behandlung mit absolutem Alkohol löst sich dieser Rückstand gröfstentheils auf, und es hinterbleiben nur etwa 5,3 pC. desselben (hauptsächlich Gallenblasenschleim). Die alkoholische, gelblichbraun gefärbte Lösung giebt auf Zusatz von Aether einen gefärbten, harzartigen Niederschlag, dessen Menge etwa 75 pC. des trocknen Gallenrückstandes ausmacht und welcher hauptsächlich aus hyocholins. Natron besteht. In der Mischung von Alkohol und Aether bleiben neben einem Theile desselben Stoffes Cholesterin und Fette gelöst.

Untersuchung der Schweinegalle.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXII, 205; Ann. ch. phys. [3] XXII, 38; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 881; J. pharm. [3] XIII, 145. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIX, 156.

Untersuchung der Schweinegalle. Durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Thierkohle läfst sich der Farbstoff zwar gröfstentheils, aber nicht vollständig entziehen.

Zur Darstellung des *hyocholins. Natrons* in reinem Zustande digerirt man frische Schweinegalle mit schwefels. Natron, wobei, in dem Mafse als sich letzteres löst, das in concentrirten Salzlösungen unlösliche hyocholins. Natron, vermengt mit etwas gelbem Farbstoff und Schleim, sich abscheidet. Der Niederschlag wird mit concentrirter Lösung von schwefels. Natron ausgewaschen, getrocknet und in absolutem Alkohol gelöst. Die wenig gefärbte Lösung läfst sich durch Blutkohle vollständig entfärben, und giebt auf Zusatz von Aether einen ganz weifsen Niederschlag von hyocholins. Natron. Dasselbe ist amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol, von äufserst bitterem Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt es unter Aufblähen und brennt mit rufsender Flamme. Die wässerige Lösung giebt mit den Lösungen der meisten Metallsalze Niederschläge; die mit Kalk- und Barytsalzen erhaltenen Fällungen lösen sich beim Kochen mit viel Wasser auf. Der durch neutrales essigs. Bleioxyd erzeugte Niederschlag backt beim Kochen nicht zusammen; nach Abscheidung desselben entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein neuer Niederschlag. Bemerkenswerth ist die Fällbarkeit des hyocholins. Natrons durch viele Salzlösungen. So giebt eine concentrirte Lösung von hyocholins. Natron mit Kali- oder Natronlauge, oder den Lösungen von kohlens. oder schwefels. Kali, Natron oder Ammoniak, mit Chlornatrium, Salmiak u. a. farblose, flockige Niederschläge, welche Hyocholinsäure in Verbindung mit der zugesetzten Basis enthalten. Als besonders characteristisch wird der mit Salmiaklösung erhaltene Niederschlag angeführt, insofern er unter dem Mikroscop abweichend von den übrigen krystallinisch erscheinen soll. Mit Schwefelsäure und Zucker erwärmt geben die hyocholins. Salze eine purpurroth gefärbte Flüssigkeit.

Das *Kalisalz* wurde durch Auflösen der Säure in

schwacher Kalilauge, auf Zusatz von schwefels. Kali, in Flocken erhalten, welche mit schwefels. Kali ausgewaschen, in absolutem Alkohol gelöst und durch Aether gefällt wurden. Es ist eine amorphe, weiſse Masse, die dem Natronsalz ähnlich sich verhält und analoge Zusammensetzung besitzt. — Das *Ammoniaksalz* läſst sich wie das vorhergehende Salz darstellen; es verliert leicht einen Theil seines Ammoniaks und nimmt saure Reaction an. — Das *Barytsalz* wird durch Fällen des Natronsalzes oder der entfärbten Schweinegalle mit Chlorbaryum als weiſser, etwas gelatinöser Niederschlag erhalten, welcher in Wasser schwer, in Alkohol aber leichtlöslich ist. — Das *Kalksalz* läſst sich auch aus gefärbter Schweinegalle durch Fällen mit Chlorcalcium farblos darstellen, wenn man die Vorsicht gebraucht, nicht alles auszufällen, indem der Farbstoff zuletzt niederfällt. Es löst sich etwas leichter in Wasser als das Barytsalz; seine alkoholische Lösung wird durch Kohlensäure gefällt. — Durch Fällen des Natronsalzes mit neutralem essigs. Bleioxyd erhält man ein basisches Salz, während die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt und auf Zusatz von Ammoniak einen neuen Niederschlag giebt. — Das *Silbersalz* wird durch doppelte Zersetzung als gallertartiger Niederschlag erhalten, welcher beim Kochen flockig wird, ohne sich dabei zu schwärzen, im Falle die Flüssigkeit keinen Ueberschuſs von salpeters. Silberoxyd enthält. Es löst sich schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

Untersuchung der Schweinegalle.

Die Hyocholinsäure wird aus dem Natronsalz durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden, wobei die Flüssigkeit milchig wird und nach kurzer Zeit die Säure in Tropfen absetzt. Diese bildet eine weiſse, harzartige Masse, schmilzt in heiſsem Wasser und läſst sich in Fäden ziehen. Getrocknet ist sie bei 120° noch fest und schmilzt erst in höherer Temperatur. In Wasser wenig löslich, wird sie von Alkohol leicht aufgenommen; in Aether ist die Säure nicht ganz unlöslich. Sie reagirt sauer, löst sich in Ammoniak und verdünnten Lösungen von kaustischen und kohlens. Alkalien

Untersuchung der Schweinegalle.

leicht auf; mit starker Kalilauge übergossen wird sie nicht gelöst, sie nimmt aber selbst Kali auf und löst sich hierauf in reinem Wasser.

Die Analyse führte für die bei 100 bis 120° getrockneten Salze zu der Formel $C_{54}H_{43}NO_{10}$, MO, und die Verbrennung der Hyocholinsäure ergab die Formel $C_{54}H_{43}NO_{10}$; Gundelach und Strecker halten hiernach die Säure für wasserfrei, Gerhardt (1) dagegen nimmt in allen Salzen ein Aequiv. Krystallwasser an, und schreibt ihre Formel $C_{54}H_{42}NO_{9}$, MO + HO.

Die Hyocholinsäure ist eine durch Reagentien nur schwierig anzugreifende Substanz; von rauchender Salpetersäure wird sie unter Erwärmung und Entwickelung rother Dämpfe gelöst. Es entstehen hierbei die nämlichen flüchtigen Producte, welche Redtenbacher durch Einwirkung von Salpetersäure auf Choloïdinsäure erhielt, nämlich eine schwere, ölartige Flüssigkeit von angreifendem Geruch, welche mit Kali gelbe Krystalle (nitrochols. Kali) liefert, und flüchtige fette Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$. Die nicht flüchtigen Producte dieser Oxydation sind Oxalsäure und Cholesterinsäure, also gleichfalls dieselben, welche die Choloïdinsäure liefert. Es ergiebt sich hieraus, dafs die Hyocholinsäure zu den Bestandtheilen der Ochsengalle in naher Beziehung steht; Strecker (2) hat später darauf aufmerksam gemacht, dafs die aus Cholsäure durch kurze Behandlung mit Salzsäure erhaltene Säure (S. 906), welche Mulder *Cholonsäure* nennt, die Formel $C_{52}H_{41}NO_{10}$ besitzt, welche von der Formel der Hyocholinsäure um C_2H_2 verschieden ist. Die Analogie letzterer Säure und der Cholsäure ergiebt sich ferner daraus, dafs, wie Strecker (3) mittheilt, erstere bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure sowie mit Alkalien in Glycocoll und stickstofffreie Körper sich spaltet; durch Kochen mit Kalilauge entsteht hierbei eine in Aether lösliche und daraus in warzen-

(1) J. Pharm. [3] XIII, 145. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 36. — (3) Liebig, Poggendorff und Wöhler's Handwörterbuch der Chemie III, 250.

förmigen Körnern krystallisirende Säure, welche von der Cholalsäure verschieden ist. — Durch Oxydation der Hyocholinsäure mit chroms. Kali und Schwefelsäure erhielten Gundelach und Strecker neben flüchtigen und fetten Säuren im Destillate Blausäure.

Untersuchung der Schweinegalle.

Der in Alhohol lösliche und durch Aether fällbare Theil der Schweinegalle enthält neben Hyocholinsäure noch eine schwefelhaltige Substanz; Gundelach und Strecker fanden in dem so fällbaren Theile 0,47 pC., Bensch (1) 0,3 pC. Schwefel. Erstere Chemiker konnten durch Zersetzung der Schweinegalle mit Säuren kein Taurin gewinnen; Strecker führte indessen später an, dafs nach Behandlung der Schweinegalle mit Salzsäure die Mutterlauge, woraus das Glycocoll gröfstentheils auskrystallisirt war, nach dem Verbrennen mit Salpeter und Kali eine geringe Reaction auf Schwefelsäure gab, und er vermuthet daher, dafs dieselbe ein wenig Taurin enthalten habe. Mulder (2) giebt an, dafs nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von van Heijningen und Scharlée Taurin aus Schweinegalle ebenso leicht, wie aus Ochsengalle dargestellt werden könne.

Strecker hat die Ansicht ausgesprochen, dafs die Verschiedenheit der Gallen bei verschiedenen Thierklassen in dem verschiedenen Verhältnifs von gepaarter Taurin- und gepaarter Glycocollverbindung (Choleïnsäure und Cholsäure), welches dieselben in Verbindung mit Basen enthalten, begründet sei, dafs aber bei einer und derselben Thiergattung das Verhältnifs der beiden Hauptbestandtheile der Galle wenig wechsele. Er hat in dieser Hinsicht durch Versuche gezeigt, dafs die Schafgalle gröfstentheils Choleïnsäure nebst wenig Cholsäure enthält. Dieselbe lieferte beim Zersetzen durch Barythydrat Cholalsäure und Taurin, welchem eine geringe Menge von Glycocoll beigemengt war. Die mit Alkohol und Aether gereinigte Galle verschiedener Seefische, z. B. von dem Kabeljau *(Gadus Morrhua)*

(1) In der unten (S. 918) angef. Abhandl. — (2) Scheik. Onderz. V, 84.

und der Steinbutte (*Pleuronectes maximus*), verhält sich nach Strecker's Angabe genau wie ein choleïns. Salz, und liefert beim Zersetzen mit Barythydrat neben Cholalsäure Taurin, dem kaum eine Spur von Glycocoll beigemengt ist. Die Schweinegalle wäre sonach die einzige bis jetzt bekannte Galle, welche eine von der Cholalsäure verschiedene stickstofffreie Säure (S. 916 f.) enthielte.

Untersuchung der Galle verschiedener Thiere.

Bensch (1) hat die Galle verschiedener Thiere analysirt, und besonders den Schwefelgehalt derselben genauer zu bestimmen gesucht. Zu diesen Bestimmungen wurde indessen nicht die ganze Galle, sondern nur der in Alkohol lösliche und in Aether unlösliche Theil angewandt (das Gemenge von chols. und choleïns. Salzen nach Strecker). Derselbe wurde vorher bei 110° getrocknet; folgendes sind die Resultate der Analysen in Procenten berechnet (2) :

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Asche
Kalbsgalle	55,4	7,7	3,3	4,9	13,15
Schafgalle	57,3	7,8	3,9	5,7; 5,3	11,86
Ziegengalle	57,3	8,2	—	5,2	13,21
Bärengalle	57,7	8,3	—	5,8; 5,9	8,42
Hühnergalle	57,5	8,3	3,5	5,0	10,99
Galle verschiedener Flufsfische	56,0; 55,4	8,1; 8,0	2,5; 2,4	5,6; 5,5	14,11

In folgenden Gallen wurde in 100 Theilen an Schwefel und Asche gefunden :

	Ochsengalle	Schweinegalle	Hundegalle	Wolfsgalle	Fuchsgalle
Schwefel	3,8; 3,4	0,3—0,4	6,2	5,0	5,2
Asche	—	13,6—12,9	—	—	12,7

Taurin.

Redtenbacher (3) hat gefunden, dafs das Taurin beim Auflösen in Kalilauge und vorsichtigem Verdampfen in entweichendes Ammoniak und in schwefelige Säure und

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 194; Pharm. Centr. 1848, 173; J. pr. Chem. XLVI, 255; J. pharm. [3] XIII, 320. — (2) Griffith hat eine Analyse der Schafgalle mitgetheilt, wonach dieselbe bei 100° getrocknet 60,1 pC. Kohlenstoff, 8,9 Wasserstoff, 4,0 Stickstoff, 20,3 Sauerstoff, 6,3 Natron und 0,4 Chlornatrium enthält; von einem Schwefelgehalt spricht er nicht (Phil. Mag. [3] XXXI, 366; Pharm. Centr. 1847, 926). — (3) Ann. Ch. Pharm. LXV, 37; Pharm. Centr. 1848, 171.

Essigsäure, welche mit Kali in Verbindung treten, zerfällt. Taurin.
Er stellte daher die Ansicht auf, dafs das Taurin eine Verbindung von schwefliger Säure mit einem organischen Körper sei; zieht man von der Formel des Taurins die Elemente der schwefligen Säure ab, so bleibt die Formel des Aldehydammoniaks übrig : $C_4 H_7 NO_6 S_2 = S_2 O_4 + C_4H_4O_2, NH_3$. Die Essigsäure betrachtet er als durch Oxydation von in dem Taurin enthaltenem Aldehyd entstehend, und das Taurin als saures schwefligs. Aldehydammoniak in verdichtetem Zustande, etwa so, wie es das cyans. Ammoniak im Harnstoff sei. Durch Einleiten von schwefliger Säure in eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak erhielt Redtenbacher einen Körper in weifsen Krystallnadeln, welcher genau die Zusammensetzung des Taurins, $C_4 NH_7 O_6 S_2$, besafs. Dieser Körper ist indessen mit Taurin nicht identisch, sondern nach Redtenbacher saures schwefligs. Aldehydammoniak; er ist in Wasser leicht löslich, kann aber durch Abdampfen nicht wieder daraus erhalten werden, sondern es hinterbleibt dabei eine gummiartige Masse. In Weingeist ist er löslich, nicht in absolutem Alkohol. An der Luft verändert er sich langsam, schneller bei 100°, indem er sich bräunt. Weiter erhitzt, schwärzt er sich, bläht sich auf und hinterläfst eine schwammige Kohle. Mit Säuren und Alkalien zerfällt er wieder in Aldehyd, schweflige Säure und Ammoniak. Baryt-, Blei- und Silbersalze geben mit ihm Niederschläge; der weifse Silberniederschlag enthält nur eine Spur organischer Substanz.

Bley (1) fand in menschlichen Gallensteinen auf 96 Gallensteine.
Cholesterin 4 Biliphaeïn, Gallenblasenschleim, Gallenfarbstoff, phosphors. Kalk und Spuren eines organisch-sauren Salzes.

Ueber Gallensteine und Gallenfarbstoff hat Hein (2) Untersuchungen angestellt. Für sechs verschiedene Proben

(1) Arch. Pharm. [2] XLIX, 271. — (2) J. pr. Chem. XL, 47; Pharm. Centr. 1847, 854.

Gallensteine. von Gallensteinen von dem angegebenen absoluten (in Grm.?) und spec. Gew. wurden ermittelt der Trockenverlust, der Aschengehalt, die Menge der in Wasser löslichen Stoffe, die Menge der hierauf durch kochenden Alkohol auszuziehenden Substanzen (Cholesterin und verseifbares Fett), und die Menge des Rückstandes, welcher theilweise in kochender Ammoniakflüssigkeit löslich, theilweise unlöslich war.

		1	2	3	4	5	6
Absolutes Gewicht		11,74	9,15	9,46	12,61	4,95	10,77
Specifisches Gewicht		1,062	1,270	1,053	1,041	1,069	1,056
Zusammensetzung in 100 Theilen :							
Trockenverlust		4,88	19,18	3,26	2,89	1,97	2,80
Asche		0,59	6,78	1,58	0,50	2,14	0,28
In Wasser lösliche Stoffe und Verlust		8,21	10,14	5,01	7,56	3,79	10,47
In Alkohol lösliche Stoffe	Cholesterin	82,81	8,25	82,27	78,06	84,95	76,90
	Verseifbares Fett	1,50	2,70	1,11	4,27	2,30	7,51
Rückstand	in Ammoniak löslich	0,46	1,11	0,70	0,52	0,13	0,83
	„ „ unlöslich	1,55	52,84	6,06	6,21	4,72	1,21

Die Asche enthielt Chlornatrium, kohlens. Kalk und Spuren von Eisen; in einzelnen Fällen auch phosphors. Salze und Spuren von Mangan; niemals Kupfer. — Den Rückstand, welchen die Gallensteine nach dem Behandeln mit Alkohol und mit Wasser liefsen, betrachtete Hein als Gallenfarbstoff; Ammoniak löste einen Theil davon und die Lösung gab auf Zusatz von Salzsäure einen flockigen grünen Niederschlag von Berzelius' Biliverdin, der ungelöst bleibende braune Theil wurde als dem Cholepyrrhin entsprechend betrachtet. Hein fand für die Zusammensetzung dieser beiden Gallenfarbstoffe Resultate, die unter sich (bei der Untersuchung von den Producten verschiedener Darstellungen) und mit Scherer's Resultaten nicht übereinstimmten; wir müssen bezüglich der Einzelnheiten von Hein's Angaben über diese Körper auf seine Abhandlung verweisen.

Cholesterin. Den Schmelzpunkt des Cholesterins fand Hein bei 169 bis 170°; das spec. Gew. des geschmolzenen = 1,03.

Untersuchungen über die chemische Constitution des

Cholesterins hat Zwenger (1) angestellt. Wird zu einer 50 bis 70° warmen Mischung von concentrirter Schwefelsäure mit ihrem halben Volum Wasser Cholesterin zugesetzt und dann unter Umrühren Schwefelsäure tropfenweise zugefügt, bis das Cholesterin seine krystallinische Beschaffenheit verloren hat und weich, zusammenhängend und dunkelroth geworden ist, so bilden sich ohne Gasentwicklung drei Kohlenwasserstoffe. Bei Auskochen der mit Wasser ausgewaschenen und dann weifsen oder gelblichen Masse mit Aether bleibt ein unlöslicher Rückstand, *a Cholesterilin;* aus der ätherischen Lösung fällt Alkohol eine gelbe harzartige Masse (unzersetztes Cholesterin bleibt in der Lösung), welche wiederum in Aether gelöst wird (*a* Cholesterilin bleibt ungelöst zurück), wo dann bei langsamem Verdunsten dieser Lösung zuerst *b Cholesterilin* auskrystallisirt und später *c Cholesterilin* als eine harzartige Masse sich abscheidet. *a* Cholesterilin krystallisirt aus Terpenthinöl in kleinen, feinen, schwach glänzenden, weifsen Nadeln, und läfst sich kaum (bei etwa 240°) ohne Zersetzung schmelzen. *b* Cholesterilin krystallisirt aus der heifsen ätherischen Lösung in weifsen glänzenden Blättchen, und schmilzt bei etwa 255°. *c* Cholesterilin kann nicht krystallisirt erhalten werden, und schmilzt bei 127°. Für diese drei Körper fand Zwenger sehr nahe dieselbe Zusammensetzung; doch hält er es für möglich, dafs ihnen verschiedene Formeln zukommen. Wir geben hier die Mittel der Analysen und die Berechnung nach den von ihm vorgeschlagenen Formeln (es ist nicht angegeben, welche Formel der einen oder andern Art von Cholesterilin zukomme) :

	a	*b*	*c*	$C_{32}H_{26}$	$C_{32}H_{28}$	$C_{27}H_{22}$
Kohlenstoff	88,05	88,29	87,92	88,07	88,00	88,04
Wasserstoff	12,09	12,18	11,99	11,93	12,00	11,96

Zwenger betrachtet als die Zusammensetzung des Cholesterins $C_{81}H_{69}O_3$, wonach sich die Einwirkung der Schwefelsäure und die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 5; Pharm. Centr. 1848, 569.

deuten lasse durch das Schema $C_{81}H_{69}O_3 = C_{32}H_{26} + C_{22}H_{18} + C_{27}H_{22} + 3\,HO$.

Milch. Die Zusammensetzung von Menschenmilch hat Griffith (1) untersucht. A giebt an, zu welcher Zeit nach der Geburt die Milch zur Untersuchung genommen wurde, B das spec. Gew. derselben, C die Menge festen Rückstandes (bei 100° getrocknet, in pC. der Milch), D die Elementarzusammensetzung, E die näheren Bestandtheile des Rückstandes. (Die Nahrung war gemischte Kost, nur in dem zweiten Fall ausschliesslich vegetabilische Kost; die letzte Untersuchung ist die von bläulicher Milch eines scrophulösen und pthisischen Weibes) :

A	B	C	D					E		
			Kohlenst.	Wasserst.	Stickst.	Sauerst.	Asche	Butter	Zucker u. Extractivstoff	Casein
14 Tage	—	12,5	50,57	7,86	1,90	38,12	1,55	25,56	61,76	12,68
1 Monat	1,030	13,62	50,13	7,73	40,63		1,51	34,32	52,41	13,27
1 M. 14 T.	—	12,87	51,61	7,90	1,96	36,74	1,80	—	—	—
9 M. 6 T.	1,028	—	46,97	7,39	1,97	41,90	1,77	16,90	76,60	6,42
10 Monate	1,034	—	50,36	8,10	1,75	37,94	1,85	—	—	—
10½ M.	—	—	43,31	7,80	46,98		1,91	—	—	—

Milch eines mit starken Gaben Indigo behandelten Weibes, welche sich an der Luft blau färbte, hat Landerer (2) untersucht, und glaubt, dass dieselbe reducirten Indigo enthalten habe. Rosenrothe Kuhmilch hat Lepage (3) untersucht, und schreibt ihre Färbung zugemischtem Blute zu.

Dumas (4) hatte angegeben, dass die Milch fleischfressender Thiere bei ausschliesslicher Fleischnahrung keinen Milchzucker enthalte, während dieser bei vegetabilischer Nahrung sich stets darin findet; Bensch (5) hat hingegen gezeigt, dass er stets darin enthalten ist und dass er wohl desshalb sich nicht auffinden liess, weil er mit saurem phosphors. Kalk längere Zeit in höherer Temperatur in

(1) Chem. Gaz. 1848, 192. — (2) Repert. Pharm. [2] XLV, 53; Pharm. Centr. 1847, 560. — (3) J. chim. méd. [3] III, 76. — (4) Instit. 1845, 341; Berzelius' Jahresber. XXVI, 909. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXI, 221; Pharm. Centr. 1847, 346.

Berührung zu Traubenzucker wird und dann syrupartig bei den extractiven Stoffen bleibt. Folgendes fand Bensch für die Zusammensetzung der (stets sauer reagirenden) Milch zweier Hündinnen A und B, welche während der angegebenen Anzahl Tage nur mit Fleisch gefüttert worden waren : Milch.

	Tage	sp. Gew.	Wasser	Butter	Milchzucker u. lösl. Salze	Käse u. unlösl. Salze
A	8	1,036 bei 20°	75,54	10,75	3,47	10,24
A	12	1,037 „ „	70,39	—	—	—
B	5	—	77,52	10,95	3,19	8,34

Milch der Hündin A nach 26tägiger Fütterung mit Fleisch (spec. Gew. 1,056 bei 16,°5) gab 1,252 pC. Asche; siedendes Wasser zog hieraus 6,045 pC. der Asche, der wässerige Auszug reagirte alkalisch und enthielt Kali, Spuren von Natron, Kalk und Magnesia neben Phosphorsäure und Chlor; der Rückstand enthielt hauptsächlich phosphors. Kalk und phosphors. Magnesia.

Einer Untersuchung von Jacubowitsch (1) entnehmen wir folgende Analysen des Speichels vom Menschen (A) und vom Hund (B) : Speichel.

	A	B
Spec. Gew.	1,0023	1,0071
Wasser	995,16	989,63
Organische Materie	1,34	3,58
Epithelium	1,62	—
Phosphorsäure	0,51	—
Phosphors. Natron	0,43	0,82
Kalk	0,03	—
Magnesia	0,01	—
Phosphors. Kalk u. Magnesia mit organischer Materie	—	0,15
Chlorkalium und Chlornatrium	0,84	5,82
Schwefelcyankalium	0,06	

Auf eine Untersuchung Krahmer's (2) »über die physiologische Bedeutung der Harnbereitung und die Wirkung der Diuretica«, worin eine Anzahl Analysen von Harn mitgetheilt sind, der zum Theil unter dem Einfluſs harntrei- Harn.

(1) Dissertatio de saliva. Dorpati 1848. — (2) J. pr. Chem. XLI, 1; Pharm. Centr. 1847, 582 (ohne die zugehörigen Tabellen).

bender Mittel gelassen wurde, müssen wir uns begnügen hinzuweisen.

Kohlensäure im Harn.

Die früheren Angaben von Proust, A. Vogel, Wöhler u. a. über die Gegenwart von Kohlensäure im Menschenharn sind durch R. F. Marchand (1) bestätigt worden; er fand durchschnittlich in 100 Grm. Harn von 1,012 bis 1,017 spec. Gew. 10 Cub. C. Kohlensäure. Genufs von kohlensäurehaltigem Wasser vermehrt, wie schon Wöhler fand, den Kohlensäuregehalt nicht merklich. Frische Milch zeigt constant einen solchen Gehalt; frische Rindsgalle schwach, aber deutlich; frische Bauchwassersuchtflüssigkeit hingegen nicht.

Schwefel und Phosphor im Harn.

Ronalds (2) hat Untersuchungen über den Zustand des Schwefels und Phosphors im Harn angestellt, und ist zu dem Resultat gekommen, dafs nicht die ganze Quantität dieser Körper zu Säure oxydirt darin enthalten sei. Er bestimmte den Gehalt an Schwefel- und Phosphorsäure im Harn für sich, und in demselben Harn, nachdem er eingedampft und mit Salpeter erhitzt worden war, und erhielt auf letztere Art eine gröfsere Menge beider Säuren. Er fand den Gehalt an Schwefel, der nicht als Schwefelsäure in dem Harn enthalten ist, für 100 Gew.-Theile Harn zu 0,015 bis 0,018, bei einem an *Diabetes mellitus* Leidenden 0,024. Die Menge solchen Schwefels, welche in 24 Stunden mit dem Harn aus dem Körper geht, schätzt er auf 1,9 bis 3,2 Grm.; die Menge Phosphor, welche nicht als Phosphorsäure in dem Harn enthalten ist, für dieselbe Zeit auf 3,8 Grm. oder weniger (dieses will er später genauer ermitteln). Welcher Verbindung der nicht als Schwefelsäure im Harn enthaltene Schwefel angehört, vermochte er nicht zu entscheiden; der (nach Abscheidung der Schwefelsäure) mit neutralem oder basisch-essigs. Bleioxyd entstehende Nieder-

(1) J. pr. Chem. XLIV, 250; Chem. Gaz. 1848, 480. — (2) Phil. Mag. [3] XXX, 253; J. pr. Chem. XLI, 185; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 430.

schlag enthält nur Spuren von Schwefel, und ebenso der nach Scherer's Vorschrift dargestellte Farbstoff des Harns.

Harnstoff im Harn.

Millon (1) giebt an, dafs bei dem Harn des gesunden Menschen ein einfacher Zusammenhang (wenn man eine zufällige Coincidenz so nennen kann) zwischen dem spec. Gew. und dem Gehalt an Harnstoff existire, sofern die zweite und dritte Ziffer nach dem Komma in der Zahl für das spec. Gewicht (A) annähernd die in 1000 Th. Harn enthaltene Menge Harnstoff (B) angeben (2). Er führt zum Beleg folgende Bestimmungen an (das spec. Gew. A gilt für 15°):

A	1,0116	1,0046	1,0092	1,0277	1,0148	1,0110	1,0260	1,0290
B	11,39	4,39	9,88	29,72	11,99	10,60	25,80	31,77

Dieses treffe nicht zu bei dem Harn von Thieren; er fand hier :

	Kaninchen			Hund		
A	1,0092	1,0149	1,0160	1,052	1,054	1,050
B	3,01	5,23	6,14	111,07	92,08	111,09

Es zeige sich auch nicht mehr bei dem Harn des Menschen, wenn die Lebensweise etwas gestört oder eine Krankheit vorhanden sei; er fand :

	A	B
bei rechter Pneumonie im 2. Grad	1,015	39,75
bei rechter Pneumonie im 2. Grad	1,025	45,94
bei Gliederrheumatismus	1,028	43,11
bei doppelter Pneumonie	1,017	42,90
bei doppelter Pneumonie	1,024	39,40
bei Phtisis im 3. Stadium	1,043	24,25
bei Diabetes	1,037	8,25
bei Diabetes mit Fieberanfällen	1,039	21,50
bei Diabetes	1,035	5,51

Abwesenheit der Milchsäure im Harn.

Liebig (3) konnte im Harn keine Milchsäure auffinden, weder im frischen, noch im gefaulten, noch in dem nach Genufs von milchs. Kali gelassenen (vor dem Genufs desselben reagirte der Harn sauer, nachher stark alkalisch, und es liefs sich in letzterem ein gröfserer Gehalt an Kali nachweisen, als gewöhnlich darin enthalten ist).

(1) Compt. rend. XXVI, 120; Pharm. Centr. 1848, 189. — (2) Es wäre hierbei von Wichtigkeit gewesen, die Beziehungen zwischen spec. Gew. und Zusammensetzung bei reiner Harnstofflösung festzustellen. — (3) In der S. 876 angef. Abhandl.

Kreatin und Kreatinin im Harn.

Heintz (1) beschrieb 1844 eine weitläufige Methode, wie man das Zinksalz einer im Harn enthaltenen neuen Säure darstellen könne; von der durch Schwefelwasserstoff aus dieser Zinkverbindung in wässeriger Lösung abgeschiedenen Substanz gab er an, sie sei eine krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Säure, deren Verhalten zu mehreren Substanzen er beschrieb. — Gleichzeitig fand Pettenkofer (2), dafs nach Zusatz von concentrirter weingeistiger Chlorzinklösung zu dem weingeistigen Auszug des Rückstands von Harn, der mit etwas kohlens. Natron neutralisirt und vorsichtig abgedampft war, sich eine krystallinische Verbindung abscheidet, welche neben Chlorzink eine organische Substanz enthält; für die letztere entsprach seine Analyse der Formel $C_8N_3H_8O_3$.

Liebig (3) zeigte, dafs diese Chlorzinkverbindung einfacher erhalten wird, wenn man den Harn mit etwas Kalkmilch neutralisirt und so lange mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt, als sich noch phosphors. Kalk abscheidet, dann filtrirt, bis zum Auskrystallisiren der Salze abdampft, und die Mutterlauge mit einer syrupdicken Auflösung von Chlorzink versetzt, wo die Chlorzinkverbindung nach einigen Tagen sich krystallinisch ausscheidet. Wird die Chlorzinkverbindung mit Wasser abgewaschen, in siedendem Wasser gelöst und mit Bleioxydhydrat bis zum Erscheinen einer stark alkalischen Reaction gekocht, so bleibt die in jener Verbindung enthaltene organische Substanz in Lösung und kann (nach Reinigung durch etwas Blutkohle) durch Abdampfen krystallisirt erhalten werden. Nach Liebig ist die so erhaltene Substanz ein Gemenge; der in siedendem Alkohol weniger lösliche Theil ist Kreatin (getrocknet $C_8N_3H_9O_4$), der darin löslichere Kreatinin ($C_8N_3H_7O_2$); Pettenkofer untersuchte ein Gemenge

(1) Pogg. Ann. LXII, 602; Berzelius' Jahresber. XXV, 899. — (2) Ann. Ch. Pharm. LII, 97; Berzelius' Jahresber. XXV, 900. — (3) In der S. 876 angef. Abhandl. (Ann. Ch. Pharm. LXII, 303); auch J. pr. Chem. XL, 288; Pharm. Centr. 1847, 289.

beider, was die von ihm erhaltenen analytischen Resultate vollkommen erklärt. Aus faulem Harn wird nur Kreatinin erhalten, welches sich nach dem Kochen des Harns mit Kalkmilch bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, Eindampfen des Filtrats bis zu Syrupconsistenz und Zusatz von Chlorzink in der Verbindung mit letzterem, frei von Kreatin, abscheidet. Liebig hält das Kreatin für einen zufälligen und wechselnden Gemengtheil der Chlorzinkverbindung.

Kreatin und Kreatinin im Harn.

Heintz gab an (1), dafs die von ihm als eine neue Säure betrachtete Substanz (S. 926) ihren sauren Charakter nur einem Gehalt an Salzsäure verdankt habe, und dafs das vermeintliche Zinkoxydsalz derselben mit Pettenkofer's Chlorzinkverbindung identisch sei (2). Er erwähnt nicht, dafs das von Pettenkofer gefundene Verhältnifs 8 C zu 3 N in der Chlorzinkverbindung auf Kreatin hinweist. Die Zusammensetzung der daraus durch Ammoniak und Schwefelammonium abgeschiedenen organischen Substanz fand er mit der des Kreatins übereinstimmend; seine Analyse der Chlorzinkverbindung (vergl. S. 883) zeigt aber, dafs hierin Kreatinin enthalten ist. — Er theilte später (3) Untersuchungen mit, welche dieses Auftreten von Kreatin erklären. Hiernach kann das Kreatinin zu Kreatin umgewandelt werden. Die Umwandlung geschieht am besten, aber dennoch immer unvollständig, wenn man das Kreatinin an Chlorzink bindet,

(1) Pogg. Ann. LXX, 466; Pharm. Centr. 1847, 285. — (2) Es ist möglich und sogar wahrscheinlich, dafs sich Heintz zu sehr beeilt hat, seine früheren Angaben zurückzunehmen und aus der Entdeckung einer Säure die einer alkalisch reagirenden Basis (Kreatinin) oder eines indifferenten Körpers (Kreatin) zu machen. Nach der Beschreibung von Heintz ist die von ihm entdeckte Säure leicht in Wasser löslich (das Kreatin ist schwer löslich), die Lösung röthet stark Lackmus (das Kreatinin reagirt alkalisch) und schmeckt sauer; auch Alkohol löst sie auf (Kreatin ist unlöslich in Alkohol). Durch salpeters. Silberoxyd erhielt Heintz keine Fällung. Er glaubt, dafs bei Abdampfen der salzs. Lösung des Kreatinins alle Salzsäure verflüchtigt worden sei, und dafs er defshalb mit salpeters. Silberoxyd keinen Niederschlag in der Lösung des Rückstands erhalten habe (salzs. Kreatinin verliert die Salzsäure bei dem Abdampfen nicht). — (3) Pogg. Ann. LXXIV, 125; Ann. Pharm. LXVIII, 361.

Kreatin und Kreatinin im Harn.

und die organische Substanz aus der Lösung auf irgend eine Weise wieder abscheidet. Wird das Kreatinin aus seinen Verbindungen mit Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden, so entsteht zwar auch Kreatin, aber nur in sehr geringer Menge. Es scheint, als wenn sich um so mehr Kreatin aus der Chlorzinkverbindung erzeugt, um je mehr die Lösung derselben verdünnt ist, ehe man die organische Substanz daraus frei macht. Der aus dem Harn erhaltene Chlorzinkniederschlag enthält ursprünglich kein Kreatin, es läfst sich jedoch daraus darstellen. Die einfachste Methode, aus dem Harn Kreatin in reichlichster Menge zu erhalten, ist die, dafs man die verdünnte Lösung der aus demselben gefällten Chlorzinkverbindung mit Ammoniak und Schwefelammonium zersetzt, und aus der filtrirten Flüssigkeit durch Abdampfen und Zusatz von Alkohol das Kreatin abscheidet; dafs man den aus der rückständigen Mutterlauge gefällten Chlorzinkniederschlag von Neuem auf dieselbe Weise mittelst Ammoniak und Schwefelammonium in Kreatin und eine alkoholische Mutterlauge scheidet, welche wieder ebenso behandelt wird, bis es nicht mehr der Mühe werth ist, die Operation mit dem zuletzt gefällten Chlorzinkniederschlag zu erneuern. Zur Gewinnung des Kreatinins ist dagegen nur die von Liebig gegebene Vorschrift (S. 926) brauchbar. Im normalen Harn darf das Kreatin nicht als präexistirend angenommen werden, da es bei den Versuchen, nach welchen man es darin nachzuweisen glaubte, erst aus dem darin vorhandenen Kreatinin gebildet worden war, und da Heintz' Versuche, es direct im Harn nachzuweisen, ein negatives Resultat ergeben haben. Die Umwandlung des Kreatinins in Kreatin, wenn es aus seinen Verbindungen abgeschieden wird, macht die Methode der quantitativen Bestimmung desselben, welche auf die Unlöslichkeit seiner Chlorverbindung gegründet ist, wenn es an eine Säure gebunden ist, so unsicher, dafs bis jetzt der Beweis nicht geführt werden

kann, dafs die Muskelcontraction Ursache der Bildung dieser Körper sei.

Ueber den Uebergang verschiedener Stoffe in den Harn.

Wöhler und Frerichs (1) haben, gröfstentheils an Hunden, umfassende Untersuchungen angestellt über die Veränderungen, welche verschiedene, namentlich organische, Stoffe bei ihrem Uebergang in den Harn erleiden. *Salicylige Säure* wirkte nicht giftig; im Harn war unveränderte salicylige Säure, aber weder Hippur- noch Salicylsäure. Blausäurefreies *Bittermandelöl* wirkte nicht giftig; im Harn war Hippursäure. *Amygdalin* wirkte (bei nicht bedeutenden Dosen) nicht giftig; im Harn war weder Amygdalin noch Hippursäure nachzuweisen. *Benzoëäther* wirkte berauschend; im Harn war kein Benzoëäther, aber Hippursäure. *Peruvianischer Balsam* veranlafste durch den Gehalt an Zimmtsäure gleichfalls die Bildung von Hippursäure; beim Erhitzen mit Salzsäure färbte sich der Harn blutroth. *Gerbsäure* gab im Harn Gallussäure und Pyrogallussäure. *Harns. Salze* gaben Oxalsäure und Harnstoff. *Allantoin* gab im Harn weder Oxalsäure, noch war es darin für sich nachzuweisen. *Schwefelcyankalium* (nicht giftig), selbst in geringer Menge gegeben, liefs sich constant als solches im Harn wiederfinden. *Senfölammoniak* (nicht giftig) gab im Harn constant Schwefelcyanammonium. Die Veränderungsproducte von *Chinon* (nicht giftig) waren nicht zu ermitteln; ebenso nicht die von *Anilin*. *Carbolsäure* wirkte sehr giftig. *Alloxantin* fand sich als solches im Harn nicht wieder, aber er war reich an Harnstoff; *Alloxan* konnte darin nicht nachgewiesen werden. *Harnstoff* verwandelte sich nicht in kohlens. Ammoniak; der Harn blieb sauer. Auch die Wirkung von Arsensäure, arsens. Kalk (3 CaO, AsO_5) und phosphoriger Säure wurden untersucht; die Resultate gehören nicht hierher.

Schlofsberger (2) ist der Ansicht, dafs bezüglich der besonderen Färbung des Harns nach innerlichem Ge-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 335; J. pr. Chem. XLIV, 60; Repert. Pharm. [3] I, 219; Pharm. Centr. 1848, 353; Instit. 1848, 145; Chem. Gaz. 1848, 229. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 83; Pharm. Centr. 1848, 876.

brauch der Rhabarber es vorzüglich die zwei unkrystallisirbaren Pigmente der Rhabarber sind, welche diese Färbung hervorbringen.

Harn bei Krankheiten.

Ueber das Vorkommen von Sperma im Harn haben Preisser (1) und Chevallier (2) Mittheilungen gemacht; Semmola (3) über blauen Harn, der durch einen sich amorph absetzenden, stickstofffreien, in Wasser, Alkohol und Säuren unlöslichen, in Aether langsam löslichen Farbstoff gefärbt war (Semmola bezeichnet diesen Farbstoff als *Cyanurin*, obgleich er von dem durch Braconnot (4) so bezeichneten sich verschieden verhielt). — In dem Harn eines an Knochenerweichung leidenden Mannes fand Jones (5) einen neuen, albuminartigen, durch Alkohol aus dem Harn fällbaren Körper; dieser war in Wasser löslich, coagulirte aber in dieser Lösung erst nach längerem Sieden und löste sich wieder nach noch längerem (bei Ersetzung des verdunstenden Wassers); er löste sich in Kalilauge und wurde durch überschüssige Essigsäure aus dieser Lösung gefällt, durch Erwärmung oder einen gröfsern Säureüberschufs wieder gelöst; die wässerige Lösung gab mit Salpetersäure einen Niederschlag, der beim Erhitzen verschwand und beim Abkühlen sich wieder bildete; die wässerige, mit Essigsäure versetzte Lösung gab mit Ferrocyankalium einen weifsen, in Kali löslichen Niederschlag; die wässerige Lösung gab mit schwefels. Kupferoxyd und mit Quecksilberchlorid Niederschläge, welche auf Zusatz von Essigsäure sich lösten. Die mit Aether ausgezogene, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse 51,5 bis 52,3 Kohlenstoff, 7,0 bis 7,2 Wasserstoff, 14,8 bis 15,2 Stickstoff, 1,0 bis 1,4 Schwefel, 0,2 Phosphor. (Filtrirter) Harn des Kranken (spec. Gew.

(1) J. pharm. [3] XIII, 339; J. chim. méd. [3] IV, 477. — (2) J. chim. méd. [3] IV, 478. — (3) J. chim. méd. [3] III, 419; Repert. Pharm. [2] XLVIII, 180; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 127. — (4) Ann. ch. phys. [2] XXIX, 252. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 97; Pharm. Centr. 1849, 186.

1,0296) zeigte die in der (S. 932) folgenden Tabelle unter A angegebene Zusammensetzung. Harn bei Krankheiten.

Fonberg (1) hat über die Gährung des diabetischen Harns Untersuchungen angestellt. Temperaturverschiedenheit ändert an dieser Gährung nur die Dauer, so dafs die Gährung von 15 Liter Urin bei 15° in 4 Wochen, bei 30 bis 35° in 5 bis 6 Tagen beendigt ist. Die Gährung geht an der Luft eben so wie in einem mit Quecksilber gesperrten Raume vor sich, nur dafs im ersteren Falle nach einiger Zeit stinkende Fäulnifs eintritt. Sie geht freiwillig mit derselben Leichtigkeit vor sich wie auf Zusatz von Bierhefe, und unter denselben Erscheinungen; der Harn trübt sich, wird weifslich und es zeigen sich dann unter dem Mikroscop eine Menge durchsichtiger Kügelchen, welche in Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich sind; die bei der Gährung sich entwickelnden Gase betragen mehr als das Volum des angewandten Harns, und bestehen aus Kohlensäure und Wasserstoffgas, Anfangs im Verhältnifs 1 zu 2 bis 2½ (ohne Rücksicht auf das von der Flüssigkeit absorbirte Gas), zuletzt 1 zu ¾ bis ½. Die gegohrene Flüssigkeit reagirt sauer; sie enthält keinen Harnstoff mehr, sondern schwach sauere Ammoniaksalze, namentlich butters. Ammoniak. — Durch Kochen des frischen Harns und Wiederholen des Kochens in Zwischenräumen von 3 bis 4 Tagen konnte die Flüssigkeit bei 15 bis 20° länger als einen Monat in ungegohrenem Zustand erhalten werden. Um je weniger Harn der Kranke während 24 Stunden liefs, um so gröfser war der Gehalt an Harnstoff; bei Abgang von 9 bis 10 Liter wurden 1,8 bis 2,0 Grm., bei Abgang von 2½ Liter wurden 7 Grm. salpeters. Harnstoff von 1 Liter Harn erhalten. In 1 Liter Harn vom spec. Gew. 1,0231 wurden 46,5 Grm., in solchem vom spec. Gew. 1,0068 32 Grm. Zucker gefunden. Auch in dem (venösen) Blut des Kranken fand Fonberg Zucker, 0,025 in 72,7 Grm. — Eine Analyse von diabetischem Harn

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 360.

(spec. Gew. 1,032) durch Reich in Königsberg (1) siehe unter B in der folgenden Tabelle.

Kalb- und Hammelharn.

Braconnot (2) hat den Harn eines 8 Tage alten Kalbes (C) und den vom Hammel (D) untersucht; in ersterem sind auch Spuren von phosphors. Eisen und Kali und eines Kalisalzes mit organischer Säure enthalten, in letzterem unbestimmte Mengen von hippurs. und zweifach-kohlens. Kali, kohlens. Kalk und Eisenoxyd.

	A (S. 930 f.)	B	C	D (in 1 Liter)
Harnsäure	0,96	1,31	—	—
Neuer Körper	66,97	—	—	—
Zucker	—	43,30	—	—
Harnstoff	29,90	9,70	2,36	unbest.
Extractivstoff		20,58		unbest.
Schleim	—	0,28	Spur	unbest.
Chlornatrium	3,83	0,82	?	—
Chlorkalium	—	0,27	3,22	6,13
Phosphors. Natron	4,45	1,75	—	—
— Kalk	1,20	0,33	Spur	—
— Magnesia		0,02	—	—
— Magnesia-Amm.	—	—	0,18	—
Schwefels. Kali	2,10	0,25	0,44	3,74
Kieselerde	—	0,03	Spur	—
Kohlens. Magnesia	—	—	—	1,40
Wasser	890,72	921,36	993,80	—

Harnsteine.

Es wurden untersucht : Harnsteine vom Menschen (A der folgenden Tabelle) durch Bley (3) und (B und C) durch Reich (4) in Königsberg; ein Harnleiterstein von einem Ochsen (D) durch Lassaigne (5); ein Harnstein einer Hündin durch Wittstein (6) (welcher darin fand 27,82 pC. Kalk, 5,22 Magnesia, 3,90 Ammoniak, 24,21 Phosphorsäure, 10,64 Kohlensäure, 8,93 Natronsalze, 5,15 stickstoffhaltige Materie, 14,13 Wasser); ein Harnstein eines Affen (E) durch Landerer (7); Harnsteine von Schafen,

(1) Arch. Pharm. [2] LI, 20; Pharm. Centr. 1847, 704. — (2) Ann. ch. phys. [3] XX, 238; J. pr. Chem. XLI, 301; Pharm. Centr. 1847, 541. — (3) Arch. Pharm. [2] XLIX, 257. — (4) Arch. Pharm. [2] LIII, 297; Pharm. Centr. 1848, 335. — (5) Ann. ch. phys. [3] XIX, 382; J. chim. méd. [3] III, 10; Pharm. Centr. 1847, 384. — (6) Repert. Pharm. [3] I, 307. — (7) Repert. Pharm. [2] XLV, 60.

deren Futter Hafer beigemischt worden war, (F) durch Lassaigne (1); ein Harnstein einer Schildkröte (*Testudo polyphemus*) durch denselben (2) (wobei er fand 72,4 pC. Harnsäure, 13,0 Ammoniak, 1,0 Kalk, 13,6 in Wasser lösliche Harnbestandtheile und alkalische Salze). Harnsteine.

	A	B	C	D	E	F
Extractiv- o. Farbstoff	—	8,93	0,12	—	—	—
Eiweifs	7,50	—	—	—	—	—
Fett	5,00	0,33	0,34	—	16	—
Schleim	Spur	0,46	0,28	10,7		53,0
Wasser	—	—	—		—	12,0
Oxals. Kalk	12,50	—	11,82	—	—	—
Phosphors. Kalk	22,21	—	1,58	Spur	73	—
" Magnesia	12,27	—	—	—	5	—
" Magnesia-Amm.	—	—	0,64	—	—	34,2
Harnsäure	—	58,45	—	—	—	—
Harns. Ammoniak	—	31,83	3,45	—	—	—
" Natron	—	—	1,14	—	—	—
Kohlens. Kalk	35,52	—	80,63	87,8	6	0,8
" Magnesia	—	—	—	1,5	—	—
Verlust	5,00	—	—	—	—	—

In Gichtknoten aus den Fingergelenken eines Menschen fand Th. J. Herapath (3) 1,12 pC. Fett, 43,97 harns. Natron mit etwas harns. Kali, 14,77 harns. Kalk, 34,14 phosphors. Kalk, 5,99 Wasser (und Verlust), Spuren von phosphors. Eisenoxyd und Natron, Chlornatrium, Extractivstoff und Albumin. Gichtknoten.

Landerer (4) fand eine Concretion aus der Aorta eines in Folge arthritischer Metastase an einer Herzbeutelwassersucht Gestorbenen zusammengesetzt aus 14 Harnsäure, 6 thierischer Materie, 6,2 phosphors. Kalk, 16 kohlens. Kalk und 2 kohlens. Magnesia.

Venghaufs (5) hat Mittheilungen über einen Nierenstein eines Menschen gemacht, welchen er als aus Cystin mit kaum bemerkbaren Spuren von Eiweifs und einem harzartigen Körper bestehend betrachtet; er fand indefs Nierensteine.

(1) J. chim. méd. [3] III, 322; Pharm. Centr. 1847, 703. — (2) J. chim. méd. [3] IV, 480; Pharm. Centr. 1848, 733. — (3) Chem. Gaz. 1848, 383; Pharm. Centr. 1848, 941. — (4) Repert. Pharm. [2] XLV, 60; Pharm. Centr. 1847, 560. — (5) Arch. Pharm. [2] XLIX, 38.

darin nur 15,2 pC. Schwefel, während nach Baudrimont's und Thaulow's Analysen das Cystin 26 pC. desselben enthält.

Excremente. J. R. Rogers (1) hat die Zusammensetzung der Excremente von Schweinen (A), Kühen (B), Schafen (C) und Pferden (D), Vohl (2) die der Excremente von Hunden (*Album graecum*) untersucht (E); 100 Theile der letztern bei 100° getrockneten Substanz gaben an Wasser 4,86 eines braunen extractähnlichen Körpers ab, dessen Lösung sich mit Jodtinktur rothbraun färbte. Vohl (und auch Rogers) hat auch den in Wasser (oder in Wasser und Salzsäure) löslichen Theil der Excremente (oder der Asche) und den unlöslichen besonders untersucht; wir geben hier nur die Zusammensetzung der Asche (bei E der Excremente) im Ganzen.

	A	B	C	D	E
100 Excr. (frisch) enth. Wasser	77,13	82,45	56,47	77,25	
100 (bei 100° getr.) geben Asche	37,17	15,23	13,49	13,36	
100 Asche enth. in Wasser lösliches	9,65	5,84	17,29	3,16	
„ „ „ „ Salzs. „	18,70	32,21	—	22,59	
„ „ „ „ Salpeters. „	—	—	34,54	—	
„ „ „ unlösliches	71,65	61,95	48,17	74,25	
Zusammensetzung der ganzen Asche:					
Kali	3,60	2,91	8,32	11,30	0,30
Natron	3,44	0,98	3,28	1,98	0,44
Kalk	2,03	5,71	18,15	4,63	43,05
Magnesia	2,24	11,47	5,45	3,84	0,09
Manganoxydoxydul	—	—	Spur	2,13	—
Chlornatrium	0,89	0,23	0,14	0,03	—
Phosphors. Eisenoxyd	10,55	8,93	3,98	2,73	—
Phosphorsäure	0,41	4,76	7,52	8,93	34,46
Schwefelsäure	0,90	1,77	2,69	1,83	—
Kohlensäure	0,60	—	Spur	—	7,46
Chlor	—	—	—	—	0,04
Kieselerde	13,19	62,54	50,11	62,40	Spur
Sand	61,87				—
Eisen und Verlust	—	—	—	—	0,01
Organische Bestandtheile	—	—	—	—	14,15

J. Davy (3) hatte angegeben, daſs in dem Koth der

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 85; Pharm. Centr. 1848, 223. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 266. — (3) Edinb. new Phil. Journ. XL, 231. 335; Berzelius' Jahresber. XXVII, 681.

Spinnen ein Körper mit allen Eigenschaften des s. g. Xanthicoxyds enthalten sei, welches letztere bekanntlich von Unger früher als identisch mit der von ihm im Guano gefundenen und später als Guanin bezeichneten Substanz betrachtet worden war. Fr. Will und Gorup-Besanez (1) haben nun gefunden, dafs die Excremente der Kreuzspinne (*Epeira diadema*) Guanin enthält; sie halten es für wahrscheinlich, dafs auch in dem s. g. grünen Organ des Flufskrebses (*Astacus fluviatilis*) und im Bojanus'schen Organ der Teichmuschel (*Anodonta*) Guanin enthalten sei.

Untersuchung eines Osteosarkoms.

Roux (2) fand ein Osteosarcom von dem oberen Theile des Humerus zusammengesetzt aus 87,86 pC. Wasser, 9,85 chondrinähnlichem Knorpel, 0,30 Albumin, 0,28 Fett, 0,67 kohlens. Kalk, 0,59 phosphors. Kalk, 0,21 schwefels. Natron und Kali, 0,14 kohlens. Natron, 0,10 Chlornatrium und Chlorkalium, Spuren von Kieselerde, phosphors. Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd.

Federn. Kieselerdegehalt derselben.

Gorup-Besanez (3) hat zahlreiche Versuche über den Kieselerdegehalt der Federn verschiedener Vögel angestellt, aus denen sich unzweideutig ergiebt, dafs solche Vögel, deren Nahrung reicher ist an Kieselerde, die also von Körnern und Getreide leben, in ihren Federn mehr Kieselerde und überhaupt mehr unorganische Bestandtheile assimiliren, als andere von Fleisch, Insecten oder Beeren lebende Vögel. Die Mittelwerthe einer grofsen Zahl von Bestimmungen sind :

Vögel lebend von :	Ihre Federn enth. in 100 Th.		
	Asche	Kieselerde	100 Asche enth. an Kieselerde
Körnern	4,84	1,98	40
Fischen	2,41	0,23	10,5
Fleisch	2,16	0,64	27
Insecten, Beeren	2,62	0,75	27

(1) Anz. d. bair. Akad. d. Wissensch. (No. 233) 1848, 825; Ann. Ch. Pharm. LXIX, 117; J. pr. Chem. XLVI, 158; Pharm. Centr. 1849, 92. — (2) J. pharm. [3] XI, 429; Pharm. Centr. 1847, 511. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXI, 46; LXVI, 321; Pharm. Centr. 1847, 285; 1848, 833.

Das Alter des Thiers, so wie der Federn selbst und auch die Gattung der letzteren sind von Einflufs auf den Kieselerdegehalt; die Federn älterer Thiere sind reicher daran, als die jüngerer Thiere, ebenso enthalten Schwungfedern mehr als Schwanz- und Bauchfedern.

Im Ei liefs sich keine Kieselerde nachweisen.

Haare verschiedener Thiere sowie des Menschen liefern im Durchschnitt 2,6 pC. Asche, worin 10,8 pC. Kieselerde enthalten sind.

Nach Henneberg (1) ist der Kieselerdegehalt der ungefähr 80 Grm. wiegenden Federn eines Huhns etwa 0,200 Grm., die Flügel- und Schwanzfedern enthalten 0,14 pC. (17,1 der Asche), die Federn von der Brust und dem Bauch 0,29 (29,0) Kieselerde.

Schildpatt. Aus einer Untersuchung A. Völcker's (2) über das Schildpatt (von *Testudo tabulata*) heben wir Folgendes hervor. Die weifsen Theile desselben, zerschnitten nach einander mit kaltem Wasser, Weingeist und Aether ausgezogen und bei 100° getrocknet, gaben 0,23 bis 0,27 Asche; die dunklen, ebenso behandelt, 0,34 bis 0,35 pC. einer eisenreicheren und dunkleren Asche, welche Chlornatrium, schwefels. Magnesia, kohlens. Kalk, kohlens. Magnesia, phosphors. Kalk, Eisenoxyd und Kieselerde enthielt. In so gereinigtem Land- und Seeschildpatt wurden gefunden (für aschenfreie Substanz berechnet) 53,8 bis 54,2 pC. Kohlenstoff, 6,4 bis 6,5 pC. Wasserstoff, 14,8 Stickstoff, 21,5 bis 22,9 Sauerstoff, 1,9 bis 3,2 Schwefel, wonach die Zusammensetzung desselben von der des Horns verschieden ist. Bezüglich der Producte der Einwirkung verschiedener Reagentien und der zahlreichen Elementaranalysen derselben verweisen wir auf die Abhandlung, da die Kenntnifs bestimmter chemischer Verbindungen daraus nicht hervorgeht.

Seidensaft. H. Ludwig (3) hat den Seidensaft untersucht, welchen

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 261. — (2) Aus des Verf. Inauguraldissertation in Pharm. Centr. 1847, 577. — (3) Arch. Pharm. [2] LIV, 142; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 481; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 366.

die Seidenraupe bei dem Einspinnen austreten läfst und der dann an der Luft sogleich zu Seide erhärtet. Der bernstein- bis goldgelbe, durchsichtige, zähe Saft färbt Wasser goldgelb und löst sich darin; die Lösung schäumt bei dem Erhitzen bis zum Sieden, ohne indefs dabei im Mindesten zu gerinnen; sie reagirt neutral. Nach 36 Stunden erstarrt die wässerige Seidensaftlösung zu einer zitternden Gallerte, welche in mehr Wasser sich selbst bei dem Sieden nicht mehr vollständig löst. Ein Tropfen der heifsen Lösung, mittelst eines Glasstabs herausgenommen, erstarrt während des Herabfallens theilweise zu einem Seidenfaden, an welchem der Rest des Tropfens hängen bleibt. Auf Zusatz von 1 Tropfen einer verdünnten Säure zu frischer wässeriger Seidensaftlösung scheidet sich die Seide als ein flockiges Gerinnsel ab, welches sich in der Kälte in mehr Säure nicht wieder löst; auf Zusatz von viel Säure bleibt die Lösung klar, erstarrt aber nach einigen Stunden zu einer Gallerte. Die Seidensaftlösung färbt sich bei dem Kochen mit concentrirter Salzsäure schmutzig-violett; sie wird durch Ferrocyankalium, Quecksilberchlorid, Kalkwasser und salpeters. Silberoxyd nicht gefällt; Gerbsäure bringt darin einen flockig-zähen Niederschlag, einfach-essigs. Bleioxyd und schwefels. Kupferoxyd gallertartige Gerinnung hervor. Aetznatron verändert die Lösung nicht; auf Zusatz von etwas schwefels. Kupferoxyd bleibt etwas Kupfer gelöst und tritt violette Färbung ein. Die mit Aetznatron gekochte Seidensaftlösung entwickelt auf Zusatz von Salzsäure keinen Schwefelwasserstoff. Seidensaft.

Spongia marina. Vogel d. j. (1) hat angegeben, dafs der Meerschwamm (*Spongia marina*) das Jod gröfstentheils in einer unlöslichen Verbindung enthalte, sofern Wasser aus ihm nur eine Spur Jodnatrium ausziehe; durch das Ausziehen mit Wasser verliere der Schwamm 12 pC. an Gewicht (Chlornatrium, schwefels. Magnesia, kohlens. Magnesia und organische

(1) Repert. Pharm. [3] II, 118.

Spongia marina.

Substanz; Kalk finde sich nicht in dem Auszug); gereinigter und lange mit Wasser ausgezogener Schwamm gebe 16 pC., ungereinigter 22 pC. Asche; bei der Verkohlung des Schwamms entweiche etwas Jod. — Eine neue Analyse der officinellen Schwammkohle ist von Heyl (1) unternommen worden; es gelang ihm nicht, wie seinen Vorgängern, Kupfer und Brom nachzuweisen. Er fand :

Kohlenstoff	10,47
Cyan (aus dem gefundenen Stickstoff berechnet)	3,27
Jodmagnesium	0,24
Chlorkalium	0,16
Chlornatrium	6,15
Chlorcalcium	0,47
Schwefels. Kalk	8,86
Kohlens. „	27,37
Phosphors. „	1,88
Eisenoxydul	6,85
Kiesels. Thonerde	29,18
Sand	4,01
	98,93

(1) Ann. Ch. Pharm. LXII, 87; Repert. Pharm. [2] XLVII, 231; Pharm. Centr. 1847, 591.

Analytische Chemie.

H. Rose (1) hat ausführliche Untersuchungen über das Verhalten des Salmiaks in der Glühhitze zu vielen Oxyden und Salzen angestellt, und gezeigt, dafs dasselbe mannigfacher Anwendungen bei quantitativen Untersuchungen fähig ist. Anwendung des Salmiaks in der chem. Analyse.

Arsen, *Antimon* und *Zinn* werden, wenn sie als Säure mit einem Alkali verbunden sind, durch Glühen des feingepulverten, mit dem 5- bis 8fachen Gewicht Salmiak gemengten Salzes im bedeckten Porcellantiegel bis der Gewichtsverlust constant ist, vollkommen verflüchtigt. Aus dem Gewicht des rückständigen Chlormetalls, das nicht bis zum Schmelzen erhitzt wird, berechnet man die Zusammensetzung des Salzes. H. Rose hat in dieser Weise die Analyse von arsen-, antimon- und zinnsauren Alkalien mit genügender Genauigkeit ausgeführt. Auch das Schlippe'sche Salz hinterläfst beim Glühen mit Salmiak Chlornatrium; beim Schmelzen für sich oder in einem Strom von Wasserstoff oder Kohlensäure verliert es dagegen nur seinen Wassergehalt. — *Arsens. Kalk* wird durch Glühen mit Salmiak nur schwierig, *arsens. Magnesia* gar nicht zerlegt.

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 582; LXXIV, 562; J. pr. Chem. XLIV, 117; XLV, 114; Pharm. Centr. 1848, 261. 601; Berl. Acad. Ber. 1848 Mai; Instit. 1848, 226. 377.

Anwendung des Salmiaks in der chem. Analyse.

Mit schwefels. Ammoniak liefert letzterer indessen einen arsenfreien Rückstand.

Die *Titansäure* erleidet beim Glühen mit Salmiak keinen Gewichtsverlust; ist sie mit Alkalien verbunden, so verwandeln sich diese dabei in Chlormetalle; aus der Gewichtszunahme läfst sich daher die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes berechnen. Zur Controle zieht man die mit Salmiak geglühte Masse mit Wasser aus, filtrirt von der ungelösten Titansäure ab und bestimmt die Menge des Chlormetalls durch Verdampfen. In wasserhaltigen Salzen wird der Wassergehalt vorher durch Glühen bestimmt. H. Rose theilt mit, dafs nach Weber's Analyse das bei 100° getrocknete *saure titans. Kali* $KO, 6\,TiO_2 + 3\,HO$ und das *saure titans. Natron* $2\,NaO, 9\,TiO_2 + 5\,HO$ ist. Ersteres ist ein zartes krystallinisches Pulver, letzteres bildet unkrystallinische, glasartige Stücke.

Schwefels. Alkalien verwandeln sich beim Glühen mit Salmiak vollständig in Chlormetalle; *schwefels. Baryt* wird nur unvollständig, *schwefels. Magnesia* gar nicht zersetzt. *Selens. Baryt* liefert ein von freiem Selen braunes Gemenge von selenigs. Baryt mit Chlorbarium.

Thonerde wird, mit Salmiak geglüht, gröfstentheils, schwefels. Thonerde vollständig verflüchtigt; Kalialaun hinterläfst schwerflüchtiges Chloraluminium - Chlorkalium. *Beryllerde* verhält sich ähnlich. — *Eisenoxyd* wird zum Theil als Chlorid verflüchtigt, das an die Tiegelwände krystallinisches Oxyd absetzt. *Manganoxyde* verwandeln sich in oxydoxydulhaltiges Manganchlorür; *Nickel*- und *Kobaltoxyd* gehen in regulinische Metalle über, ebenso *Wismuthoxyd; Arsennickel* hinterläfst Chlornickel. *Chlorsilber* verändert sich nicht, *Silberoxyd* liefert Chlorsilber und Metall, *Antimonsilber*, Ag_2Sb, wird nur unvollständig zerlegt. — *Zinkoxyd* und *Bleioxyd*, wie auch *schwefels. Zinkoxyd* und *Schwefelblei* verflüchtigen sich schwierig aber vollständig bei Luftzutritt als Chlormetalle. *Chromoxyd* erleidet keine Veränderung; *chroms. Alkalien* hinterlassen Chromoxyd und

Chlormetall; *salpeters. Uranoxyd* Uranoxydoxydul; *Kieselsäure* erleidet keinen Gewichtsverlust, wenn sie durch längeres Glühen dichter geworden ist; *phosphors. Natron* wird unter Bildung von Chlornatrium und etwas Phosphorchlorid theilweise zersetzt, *phosphors. Kalk* gar nicht. *Salpeter* wird leicht und vollständig in Chlorkalium verwandelt; *Borax* wird nicht verändert; *Fluornatrium* und *Fluorcalcium* werden schwierig, *Bromnatrium* und *Jodkalium* unvollständig unter Bildung von Chlormetall zerlegt.

Vorschläge für einen Apparat zu genaueren Gasanalysen haben gemacht Doyère (1) und Regnault und Reiset (2), letztere mit Reklamirung der Priorität (3) bezüglich des Princips, auf welches die neuen Methoden gegründet sind : die chemischen Einwirkungen und die Messungen in verschiedenen Räumen vorzunehmen. Bunsen's Apparate und Methoden, Gasgemenge zu analysiren, sind durch Kolbe (4) zusammengestellt und beschrieben worden. Gasanalysen.

Brunner (5) empfiehlt zur Bestimmung des Sauerstoff- Sauerstoff.

(1) Compt. rend. XXV, 928. — (2) Compt. rend. XXVI, 6; J. pr. Chem. XLIII, 168. Eine genauere Beschreibung des Apparats und der Methoden bei der Analyse verschiedener Gasgemenge wurde erst 1849 veröffentlicht (Ann. ch. phys. [3] XXVI, 329). — (3) Compt. rend. XXV, 960. Vergl. Compt. rend. XXVI, 2. — (4) Liebig, Poggendorff und Wöhler's Handwörterbuch der Chemie II, 1051. — Wir wollen hier noch einige Angaben über Apparate nachtragen, welche im Vorhergehenden keinen Platz gefunden haben. Hare (Sill. Am. J. [2] IV, 37; Phil. Mag. [3] XXXI, 355) hat ein Knallgasgebläse beschrieben, um Rhodium, Iridium, Osmium und Platin in gröfseren Mengen zu schmelzen; Schulze (J. pr. Chem. XLIII, 368) einen Gebläsapparat. Verbesserungsvorschläge sind weiter gemacht worden von Maumené (Ann. ch. phys. [3] XXI, 127) für die Destillirblase; von Taupenot (Ann. ch. phys. [3] XXI, 503) für einen Heber, der zum Ueberfüllen schädlicher Flüssigkeiten dienen soll, und für die Zusammenstellung Woulfe'scher Flaschen; von Wallmark (Pogg. Ann. LXXII, 485) für ein Gasometer; von Th. Taylor (Phil. Mag. [3] XXXI, 393; Chem. Soc. Mem. III, 315) für Verschliefsung von Glasgefäfsen mit weiter Oeffnung, und für eine leicht herzustellende Einrichtung zum Cupelliren; von Evans (Pharm. J. Trans. VIII, 38) für die Construction eines Bades für verschiedene Temperaturen. — (5) Pogg. Ann. Ergänzungsb. II, 509, Pharm. Centr. 1847, 892.

Sauerstoff. gehalts der Atmosphäre, ein Eisenoxydsalz und Thonerde in dem Verhältnifs zu mischen, dafs der durch Ammoniak zu bewirkende Niederschlag etwa 96 Eisenoxyd auf 4 Thonerde enthält, den Niederschlag auszuwaschen, gut zu trocknen und bei einer etwas unter der Glühhitze liegenden Temperatur der reducirenden Einwirkung von getrocknetem Wasserstoff auszusetzen; sodann ein bekanntes Volum getrockneter Luft mittelst eines Aspirators über das so erhaltene Präparat (pyrophorisches, durch die Thonerde fein zertheiltes Eisen) streichen zu lassen und die Gewichtszunahme (den Sauerstoffgehalt der bei dem Versuch angewandten Menge Luft) zu bestimmen. Weniger genau, aber den älteren eudiometrischen Methoden doch an die Seite zu stellen, ist nach ihm das Verfahren, in eine unten geschlossene, graduirte Glasröhre eine zweckmäfsige Menge concentrirter Eisenvitriollösung und auf diese eine Schicht verdünnte Kalilauge zu bringen, den mit Luft gefüllten Raum zu messen, die Röhre zu verschliefsen und einige Minuten lang stark zu schütteln, unter Wasser zu öffnen und das Volum des übrig gebliebenen Stickgases zu messen; dieses Verfahren eigne sich auch zur Darstellung gröfserer Mengen von Stickgas.

Wasserstoff. Laurent (1) hat, bei Gelegenheit der Analyse mehrerer organischen Basen, folgendes Verfahren befolgt, das nach seiner Angabe den Wasserstoff auf $\frac{1}{1000}$ genau zu bestimmen erlaubt. — Die Substanz wird, ohne sie zu pulvern, in der Verbrennungsröhre gröblich mit etwas heifsem Kupferoxyd gemengt, alsdann das Ganze mit Oxyd bedeckt, das 200 bis 250° heifs ist, und die Verbrennung der Kohle mit Sauerstoff vollendet. Dieser wird aus einer 30 bis 40 Centim. langen, 3 bis 4 Grm. geschmolzenes chlorsaures Kali enthaltenden Röhre entwickelt, die mit einem Uförmigen, im ersten Schenkel Stücke von Aetzkali, im zweiten Chorcalcium enthaltenden Rohr in Verbindung steht. Der erste

(1) Ann. ch. phys. [3] XIX, 360; Ann. Ch. Pharm. LXII, 96; J. pr. Chem. XL, 400.

Schenkel dieser Röhre ist mit einer zu einer Spitze ausgezogenen Sicherheitsröhre versehen, die nach vollendeter Verbrennung, wenn das reducirte Kupfer keinen Sauerstoff mehr aufnimmt, abgebrochen wird, worauf man wie gewöhnlich Luft durchsaugt. Der Sauerstoffapparat wird mit der Verbrennungsröhre erst nach der Verbrennung durch eine Kautschuckröhre verbunden, indem man etwas ansaugt, um einen verminderten Druck in der Röhre hervorzubringen, alsdann die Spitze abbricht und nun dieselbe in die Kautschuckröhre bringt.

Städeler (1) fand, daſs vollkommen trocknes und kohlensäurefreies Sauerstoffgas, wie es zur vollkommenen Verbrennung kohlenstoffreicher organischer Substanzen verwendet wird, selbst bei sehr langem Durchleiten von einer Kalilauge von 1,3 spec. Gew. nicht absorbirt wird, was der auf H. Rose's Versuche gestützten Ansicht über die dadurch herbeigeführte Fehlerquelle der Kohlenstoffbestimmung widerspricht. Kohlenstoff.

R. E. Rogers und W. M. Rogers (2) behandeln, zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs im Graphit, die mit etwa dem 30fachen Gewicht Quarzsand zum unfühlbaren Pulver zerriebene Substanz in einer tubulirten Retorte mit einer Mischung von chroms. Kali und Schwefelsäure (1 Vol. Wasser und 5 Vol. concentrirte Säure). Die sich beim Erwärmen entwickelnde Kohlensäure wird zuerst in einer verticalen Röhre abgekühlt (um mit fortgerissene Schwefelsäure zu condensiren), dann durch Chlorcalcium getrocknet und endlich in einem gewogenen Kaliapparat aufgefangen. Die Oxydation ist nur dann vollständig und in 30 bis 40 Minuten vollendet, wenn der Graphit so fein vertheilt ist, daſs man keine Schüppchen mehr bemerkt. Seine Bestimmung im Graphit.

Kudernatsch (3) giebt der Anwendung des Kupfer- Im Roheisen.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 113. — (2) Sill. Am. J. [2] V, 352; Pharm. Centr. 1848, 731. — (3) Aus den Berichten der Freunde der Naturwissensch. in Wien II, 102 in J. pr. Chem. XL, 499.

oxyds vor der des chroms. Bleioxyds zur Ermittelung des Kohlenstoffs im Roheisen den Vorzug.

Kohlensäure. H. Vohl (1) hat eine Modification des von Will und Fresenius zur Kohlensäurebestimmung vorgeschlagenen Apparats beschrieben; entwickelt eine Substanz, deren Kohlensäuregehalt mit Hülfe dieses Apparats bestimmt werden soll, gleichzeitig salzs. Gas oder Schwefelwasserstoff, wie dies bei Aschen bisweilen stattfindet, so verhindert er das Entweichen der letzteren durch den zweckmäfsigen Zusatz von Quecksilberoxyd. In den Fällen, wo das Volum der sich entwickelnden Kohlensäure ausgemittelt werden soll, bringt Vohl die gepulverte Substanz in eine Röhre, die an einem Ende zu einer Spitze ausgezogen und an dem andern etwas verengert ist, füllt sie mit Wasser und läfst sie nun unter Quecksilber in die graduirte Glocke treten. Beim Hinzubringen der Säure wird die Kohlensäure ausgetrieben, ohne dafs durch mithinzugebrachte Luft ihr Volum vermehrt würde.

Bestimmung im Harn, der Milch u. s. w. R. F. Marchand (2) bestimmt die Kohlensäure im Harn in nachstehender einfachen Weise. Man bringt den Harn in einen Glaskolben, der luftdicht mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Durch die eine Oeffnung geht eine Steigröhre, welche in den Harn eintaucht und auf der andern Seite in eine feine, leicht zuschmelzbare Spitze ausgezogen ist. Durch die zweite Oeffnung geht eine doppelt gebogene Röhre, welche in eine leere Flasche durch einen luftdicht schliefsenden Kork reicht; aus dieser geht durch denselben Kork eine zweite Röhre, die in eine ähnlich vorgerichtete, mit Barytwasser (das hierzu geeigneter als Kalkwasser ist) gefüllte Flasche reicht, welche noch mit einer zweiten und dritten Barytwasserflasche verbunden ist. Die letzte steht mit einer Luftpumpe in Verbindung. Ist der Apparat luftdicht, so wird der Harn im Wasserbad auf 50 bis 60° C. erwärmt und nun die Luft-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 247. 377. — (2) J. pr. Chem. XLIV, 258.

pumpe langsam in Bewegung gesetzt. Die Flüssigkeit kommt bald ins Sieden, destillirt in die leere Flasche über und die Barytlösungen trüben sich; nach ¼ bis ¾ Stunden bricht man die Spitze der ersten Steigröhre ab und saugt Luft durch den Apparat. Der Baryt wird als schwefels. Salz bestimmt, und aus seinem Gewicht die Kohlensäure berechnet.

Phosphorsäure. Erkennung.

Nach Svanberg und Struve's (1) Versuchen ist die Molybdänsäure eins der empfindlichsten Reagentien auf Phosphorsäure. Man vermischt die zu prüfende Flüssigkeit mit molybdäns. Ammoniak und dann mit überschüssiger Salzsäure oder besser Salpetersäure; bei Gegenwart von Phosphorsäure färbt sich die Lösung gelb, und es entsteht sogleich oder nach einiger Zeit eine gelbe Fällung von phosphorsäurehaltigem molybdäns. Ammoniak. Da das natürliche Schwefelmolybdän häufig phosphorsäurehaltig ist, so hat man stets zu prüfen, ob das daraus bereitete molybdäns. Ammoniak beim Uebersättigen mit einer Säure nicht für sich schon den gelben Niederschlag giebt. H. Rose (2) bestätigt die aufserordentliche Empfindlichkeit dieser Reaction, die indessen nur mit der gewöhnlichen, nicht mit den anderen Modificationen der Phosphorsäure eintritt. Der gelbe, in der Wärme schneller sich bildende Niederschlag ist in Ammoniak sowie in einem Ueberschufs des phosphors. Salzes auflöslich; er eignet sich defshalb vorzugsweise zum Erkennen kleiner Mengen von Phosphorsäure. Bei in Wasser unlöslichen phosphors. Verbindungen wendet H. Rose die salpeters. Auflösung derselben an.

Bestimmung.

Raewsky (3) hat ein Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure beschrieben, welchem einerseits die constante Zusammensetzung des phosphors. Eisenoxyds und seine Unlöslichkeit in Essigsäure, andrerseits die Methode von

(1) J. pr. Chem. XLIV, 291; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 301; Pharm. Centr. 1848, 756. — (2) Pogg. Ann. LXXVI, 26. — (3) Compt. rend. XXIV, 681; Instit. 1848, 125. J. pr. Chem. XLI, 365; Pharm. Centr. 1847, 751; Repert. Pharm. [2] XLVIII, 51.

Phosphorsäure. Bestimmung.

Marguerite (1) zu Grunde liegt, den Gehalt einer Lösung an Eisen, wenn es als Oxydul zugegen ist, mittelst übermangans. Kalis zu ermitteln. Er versetzt die, in der Regel saure, phosphorsäurehaltige Flüssigkeit mit überschüssigem essigs. Eisenoxyd (eine mit essigs. Natron vermischte Lösung von 1 Eisenalaun in 10 Wasser leistet dasselbe), wascht das ausgeschiedene weifsliche phosphors. Eisenoxyd auf einem Filter gut aus, löst es in Salzsäure, und behandelt die Lösung zur Reduction des Oxyds in Oxydul mit schwefligs. Natron. Mittelst einer vorher titrirten Lösung von übermangans. Kali ermittelt er nun den Gehalt an Eisen, und berechnet dann, nach der Formel Fe_2O_3, PO_5 den Gehalt an Phosphor oder Phosphorsäure; 56 (Fe_2) Eisen entsprechen 32 Phosphor oder 72 Phosphorsäure. Raewsky controlirte zwar dieses Verfahren mit einem phosphors. Salz von bekannter Zusammensetzung und glaubt, dafs es auf 6 bis 8 Tausendtel genaue Resultate ergebe, immerhin bleibt aber zu beachten, dafs — wie Mitscherlich zeigte — das phosphors. Eisenoxyd in essigs. Eisenoxyd löslich und seine constante Zusammensetzung überhaupt noch streitig ist.

Die *Pyrophosphorsäure* bestimmt Raewsky (2) in gleicher Weise wie die dreibasische Säure, nur wendet er statt des essigs. Eisenoxyds Ammoniakeisenalaun an. Nach Schwarzenberg (S. 349) enthält das pyrophosphors. Eisenoxyd auf 2 At. Oxyd 3 At. Säure.

Bestimmung durch Eisen und Baryt.

Mulder (3) hält, nach von ihm angestellten Versuchen, zur Bestimmung des Phosphors und der Phosphorsäure in organischen Verbindungen die Berthier'sche Methode (mittelst einer Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalt) für die, welche die sichersten Resultate gebe. Die Lösung der Substanz, von Fibrin z. B., in Salzsäure liefert die als

(1) Compt. rend. XXII, 857; Ann. Ch. Pharm. LX, 369. — (2) Compt. rend. XXVI, 205; Instit. 1848, 125; Pharm. Centr. 1848, 285. — (3) Scheik. Onderz. IV, 383; J. pr. Chem. XLV, 282; Repert. Pharm. [2] XLVIII, 36.

solche vorhandene, die Lösung in Salpetersäure die fertig gebildete und die aus dem Phosphor entstandene Phosphorsäure; aus der Differenz berechnet er den Gehalt an Phosphor. Mulder hält das phosphors. Eisenoxyd für löslich in Essigsäure, allein seine Versuche beweisen dies nicht, sie zeigen nur, dafs es löslich in essigs. Eisenoxyd ist. — Die Wägung als phosphors. Baryt (2 BaO, PO_5) betrachtet Mulder ebenfalls als genau, wenn man der salzs. oder salpeters. Lösung der organischen Substanz Chlorbaryum zusetze, filtrire und nun vorsichtig mit Ammoniak fälle; Wackenroder und Ludwig (1) haben aber neuerdings nachgewiesen, dafs dieser Niederschlag Chlorbaryum enthält und dafs er zu genauen Phosphorsäurebestimmungen sich nicht eignet. Phosphorsäure.

R. Weber (2) hat gefunden, dafs geglühte phosphors. Magnesia oder auch phosphors. Magnesia-Ammoniak nach dem Auflösen in Säuren durch Ammoniak nicht mehr vollständig gefällt wird, soferne die pyrophosphors. Magnesia löslicher ist, als die dreibasische Verbindung. Der Verlust kann je nach den Umständen 2 bis 8 pC. betragen; Gegenwart von Ammoniaksalzen verringert ihn. Erhitzt man die pyrophosphors. Magnesia einige Zeit mit concentrirter Schwefelsäure, so wird sie durch Ammoniak wieder völlig fällbar. Dieses Verhalten ist bei Bestimmungen der Phosphorsäure oder der Magnesia zu beachten. Bestimmung durch Magnesia.

H. Rose (3) hat gezeigt, dafs man die gewöhnliche Phosphorsäure von der Pyrophosphorsäure durch schwefels. Magnesia und Ammoniak bei Gegenwart einer sehr grofsen Menge Salmiak nicht quantitativ trennen kann, obwohl letztere Säure unter diesen Verhältnissen nur sehr langsam gefällt wird. Trennung der gewöhnlichen Phosphorsäure von Pyrophosphorsäure.

(1) Arch. Pharm. [2] LVI, 265. 283. — (2) Pogg. Ann. LXXIII, 137; J. pr. Chem. XLII, 206; Pharm. Centr. 1848, 12; Berl. Acad. Ber. 1848, 289; Instit. 1848, 106. — (3) Pogg. Ann. LXXVI, 28.

Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd bei Gegenwart alkalischer Erden.

Fresenius (1) erhitzt zur Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd und alkalischen Erden die diese Körper enthaltende Lösung zum Sieden, vermischt mit schwefligs. Natron, bis die Farbe hellgrün geworden ist und kohlens. Natron einen weifsen Niederschlag erzeugt, verjagt die überschüssige schweflige Säure durch Kochen, neutralisirt beinahe mit kohlens. Natron und setzt nun einige Tropfen Chlorwasser und essigs. Natron im Ueberschufs zu. Die kleinste Menge Phosphorsäure giebt sich durch Fällung von weifsem phosphors. Eisenoxyd zu erkennen (auch Kieselsäure und Arsensäure bewirken einen Niederschlag, daher sie vorher abgeschieden werden müssen). Man fügt tropfenweise mehr Chlorwasser zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint, kocht bis sie klar ist, und filtrirt heifs. Das Filtrat enthält den gröfseren Theil des Eisens und den Kalk; beide werden mittelst Schwefelammonium, getrennt. Der Niederschlag enthält alle Phosphorsäure und den Rest des Eisens; man zerlegt seine salzs. Auflösung entweder mit Ammoniak und Schwefelammonium oder, nach der Reduction mit schwefligs. Natron, mit überschüssiger Natronlauge in der Siedhitze. Das niederfallende Eisenoxyduloxyd wird mit dem übrigen Eisen vereinigt, und in dem Filtrat die Phosphorsäure als phosphors. Magnesia-Ammoniak bestimmt.

Trennung der Phosphorsäure von Thonerde.

Bei der Analyse einer Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure enthaltenden Verbindung fällt Fresenius (2) zuerst die mit schwefligs. Natron zur Reduction des Eisenoxyds behandelte Lösung mit kohlens. Natron aus, und kocht dann mit überschüssiger Natronlauge, von welcher man eine neue Quantität zusetzt, wenn der Niederschlag schon schwarz und körnig geworden ist. Die Lösung enthält alle Thonerde und einen Theil der Phosphorsäure (war nur Thonerde und Eisenoxyd zugegen, so ist alle Phosphorsäure im Filtrat). Sie wird angesäuert, mit chlors. Kali gekocht, mit Ammoniak und Chlorbaryum

(1) J. pr. Chem. XLV, 258. — (2) J. pr. Chem. XLV, 263.

ausgefällt, und nach einigem Digeriren filtrirt. Der alle Thonerde und Phosphorsäure enthaltende Niederschlag wird etwas ausgewaschen, in wenig Salzsäure gelöst, mit kohlens. Baryt in der Wärme gesättigt und mit überschüssiger Natronlauge erwärmt, der man etwas kohlens. Natron zusetzt, um etwa gelösten Baryt zu entfernen. Das Filtrat enthält alle Thonerde, der Niederschlag alle Phosphorsäure. Aus der salzs. Lösung des letzteren entfernt man den Baryt mit Schwefelsäure, und bestimmt im Filtrat die Phosphorsäure als phosphors. Magnesia-Ammoniak. Fresenius hat aufserdem den Gang der Analyse beschrieben, der bei eisenreichen, Manganoxydul, Thonerde, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Arsensäure und Kieselsäure enthaltenden Verbindungen zu befolgen ist und in welchem, aufser schon bekannten, die eben erwähnten Trennungsmethoden in Anwendung gebracht werden. — Die von Wackenroder angegebene Methode siehe bei der Analyse von Aschen.

Trennung der Phosphorsäure von Thonerde.

J. C. Nesbitt (1) hat gezeigt, dafs das phosphors. Magnesia-Ammoniak, welches mittelst eines Gemisches von schwefels. Magnesia, Salmiak und Ammoniak aus den Lösungen von phosphors. Eisenoxyd und phosphors. Thonerde in Salzsäure, Ammoniak und Weinsäure gefällt wird, leicht thonerde- und eisenoxydhaltig wird, wenn die Flüssigkeit nicht stark verdünnt und mit einem grofsen Ueberschufs an Weinsäure und Ammoniak versetzt wird. Auch Fresenius (2) bemerkt, dafs dieses Verfahren zu Irrthümern führen könne, da eine Mischung von Weinsäure, schwefels. Magnesia, Salmiak und Ammoniak bei einer gewissen Concentration nach einiger Zeit für sich schon einen Niederschlag giebt.

H. Weidenbusch (3) schlägt zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen folgendes Verfahren vor. Man digerirt die schwefelhaltige Verbindung, mit einem

Schwefel-Bestimmung in org. Materien.

(1) Chem. Soc. Qu. J. I, 44; Pharm. Centr. 1848, 717. — (2) J. pr. Chem. XLV, 259. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXI, 372.

Trennung schwefliger Säure von Kohlensäure.

Persoz (1) bedient sich zur Trennung der schwefligen Säure von Kohlensäure des gepulverten jods. Kalis oder Natrons, mit dem man einen mit Stärkekleister bestrichenen Glasstab überstreut hat. Den Glasstab läfst man in dem Gasgemenge bis die Absorption vollendet ist, was man mittelst Stärkekleister erkennt, der mit einer verdünnten Lösung von jods. Kali befeuchtet und mit Hülfe eines Glasstabes in die Röhre eingeführt wird. Der Kleister färbt sich sogleich blau, wenn noch eine Spur schwefliger Säure vorhanden ist. — Früher schon schlug Persoz zu demselben Zweck eine concentrirte Lösung des jods. Salzes vor, welche aber durch Absorption von Kohlensäure die Genauigkeit des Versuchs beeinträchtigte.

Schweflige u. salpetrige Säure.

Schönbein (2) benutzt zur Nachweisung von schwefligs. oder salpetrigs. Gas Streifen von weifsem, ungeleimtem Druckpapier, welche mit einer verdünnten Lösung von schwefels. Manganoxydul getränkt und nach dem Trocknen in einer Atmosphäre von Ozon (einer lufthaltigen Flasche in welcher sich ein Stückchen Phosphor befindet) so lange aufgehängt waren, bis sie von gebildetem Mangansuperoxyd gebräunt sind. Die Farbe dieser Streifen verschwindet sogleich in Luft, die nur Spuren von schwefliger oder salpetriger Säure enthält, langsamer in Stickoxydgas. — Die an dem Braunwerden des mit Manganoxydulsalz getränkten Papiers zu erkennende Bildung von Mangansuperoxyd hält Schönbein (3) für ein empfindliches Reagens auf Mangan und umgekehrt auf Ozon, da nach seinen Versuchen Ozon (den Bleiessig ausgenommen) kein anderes Metalloxydsalz unter Abscheidung von Superoxyd zerlegt.

Brom. Bestimmung.

Fehling (4) hat die von Heine (5) in Anwendung

(1) Ann. ch. phys. [3] XX, 254; J. pr. Chem. XLI, 287; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 408; Pharm. Centr. 1847, 560. — (2) Pogg. Ann. LXXII, 457. — (3) Pogg. Ann. LXXII, 466. — (4) Aus den würtemb. wissensch. Jahresheften 1848, I, 18 in J. pr. Chem. XLV, 269. — (5) Aus Karsten u. Dechen's Arch. für Mineralog. XIX, 1 in J. pr. Chem. XXXVI, 184.

gebrachte Methode zur Bestimmung des Broms in Salz- **Brom. Bestimmung.** soolen und Mutterlaugen geprüft und brauchbar befunden. Sie beruht auf der Vergleichung der Färbung der ätherischen Lösung des, durch Chlor abgeschiedenen, Broms mit einer Probeflüssigkeit von bekanntem Bromgehalt. Fehling bereitete sich 10 Probeflüssigkeiten, aus je 60 Grm. einer gesättigten reinen Kochsalzlösung bestehend, die um je 0,002 Grm. steigend von 0,002 bis 0,020 Grm. Brom in der Form von Bromkalium enthielt. Zu diesen Flüssigkeiten bringt man das gleiche Vol. Aether und dann Chlorwasser, bis zum Punkt der tiefsten Färbung; zu wenig oder zu viel Chlor ist gleich schädlich, da in beiden Fällen die Farbe schwächer erscheint. Man hat so eine Farbenscala von gleichmäfsig steigender Schattirung, die zur Vergleichung dient. Mit je 60 Grm. der zu untersuchenden Mutterlaugen verfährt man nun in gleicher Weise, und findet so, durch die Vergleichung der Farbe des Aethers bei der Mutterlauge mit dem der Probeflüssigkeit, auf 1 bis 2 Milligrm. (also auf $\frac{1}{60000}$ bis $\frac{1}{30000}$) genau die Menge des vorhandenen Broms. Die Versuche werden zur Controle einigemal wiederholt, dabei directes Sonnenlicht vermieden und dieselben überhaupt nach dem Zusatz des Chlors zu der bromhaltenden Flüssigkeit schnell beendet.

Fehling hat ferner gefunden, dafs bei fractionirter Fällung des Chlors aus einer bromhaltigen gesättigten Kochsalzlösung durch salpeters. Silberoxyd das Bromsilber mit den ersten Antheilen Chlorsilber niederfällt; als er bei einem Bromgehalt von 0,001 mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{6}$, von 0,0001 mit $\frac{1}{10}$, von 0,00002 mit $\frac{1}{30}$ und von 0,00001 mit $\frac{1}{60}$ der zur vollständigen Fällung nöthigen Silberlösung versetzte, erhielt er durch Wägung des in Chlorgas geschmolzenen Niederschlags Resultate, die hinreichend genau und in Uebereinstimmung waren mit der Schätzung des Broms nach der Farbe der ätherischen Lösung. Die Fällung geschieht am besten kalt, und der Niederschlag bedarf in der Regel eines mehrtägigen Auswaschens.

Jod und Brom.

G. L. Cantu (1) verfährt zur gleichzeitigen Nachweisung von Jod und Brom in Mineralwassern in folgender Weise. Das Wasser wird zur Hälfte verdampft, dann mit reinem kohlens. Alkali bis zur alkalischen Reaction versetzt, gekocht, filtrirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Alkohol behandelt, der Auszug eingetrocknet, schwach geglüht, mit Essigsäure angesäuert, die wieder eingetrocknete Masse in wenig Wasser gelöst und mit einigen Tropfen eines dünnen Stärkekleisters versetzt. Wird diese Auflösung nun über eine Mischung von 10 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure vorsichtig geschichtet, so entstehen bei Gegenwart von Jod- und Bromverbindungen zwei Zonen in der Salzlösung, von denen die eine topasgelb (bisweilen grünlich) und die obere blau ist. — Chevallier und Gobley (2) befeuchten mit der nach obiger Weise erhaltenen wässerigen Lösung Stärkmehlpapier, und setzen dasselbe dem aus Chlorwasser abdunstenden Chlorgas aus.

Stickstoff.

Für die Ausführung der Stickstoffbestimmung nach der von Varrentrapp und Will (3) beschriebenen Methode sind von Péligot, Bineau, Mitchel, Nöllner und Schmidt Modificationen in Vorschlag gebracht worden, von denen die des ersteren Chemikers die meiste Beachtung verdient, da sie das Verfahren wesentlich abkürzt, ohne der Genauigkeit Abbruch zu thun.

Péligot (4) verbrennt die stickstoffhaltige Materie wie gewöhnlich mittelst Natronkalk, anstatt aber das sich entwickelnde Ammoniak in Salzsäure aufzufangen und in der Form von Platinsalmiak zu wägen, leitet er es in ein bekanntes Volum oder Gewicht titrirter Schwefelsäure. (Péligot nimmt zu jedem Versuch 10 C. C. einer Säure,

(1) Aus Raccolta fisico-chimica ital. 1848, Nro. 27 in Chem. Gaz. 1848, 396; Repert. Pharm. [2] XLIX, 374. — (2) J. chim. méd. [3] IV, 73; Pharm. Centr. 1848, 415. — (3) Ann. Ch. Pharm. XXXIX, 257. — (4) Compt. rend. XXIV, 550; J. pharm. [3] XI, 334; J. pr. Chem. XLI, 122; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 402; Pharm. Centr. 1847, 353.

die in einem Liter 61,250 Grm. erstes Hydrat (SO_3, HO) enthält; 100 C. C. derselben entsprechen demnach 2,12 Grm. Ammoniak oder 1,75 Grm. Stickstoff.) Die das Ammoniaksalz enthaltende Säure wird in ein Becherglas gebracht, mit einigen Tropfen Lackmustinctur gefärbt, und nun mit einer titrirten Auflösung von Kalk in Zuckerwasser neutralisirt, was man an der plötzlich auftretenden blauen Farbe erkennt. Da man durch einen vorläufigen Versuch das Volum Zuckerkalklösung ausgemittelt hat, welches 10 C. C. der obigen titrirten Säure sättigt, so erhält man das Volum der an Ammoniak gebundenen Säure (also das Gewicht des Stickstoffs), indem man das nach der Aufnahme des Ammoniaks dem Zuckerkalk entsprechende Volum Säure von dem genommenen (10 C. C.) der reinen Säure abzieht. — Nach einer späteren Mittheilung ersetzt Péligot (1) die Glasröhren, worin die Verbrennung mit Natronkalk geschieht, durch Röhren von Eisenblech, die etwa 2 Centimeter im Durchmesser haben und 80 Centimeter lang sind. Um das Durchsaugen von Luft nach der Verbrennung zu vermeiden, legt er an das hintere, durch einen eisernen Pfropf verschlossene Ende der Röhre etwa 1 Grm. Oxalsäure, die bei ihrem Erhitzen in Gegenwart von Natronkalk Wasserstoff entwickelt und so das in der Röhre enthaltene Ammoniak vor sich her treibt. Péligot bestätigt ferner die Angabe von Varrentrapp und Will, dafs, mit Ausnahme salpeters. Verbindungen, alle stickstoffhaltigen Materien (einfache und Doppelcyanüre mit inbegriffen) nach dieser Methode mit einer Genauigkeit analysirt werden können, die nichts zu wünschen übrig läfst. Der Versuch ist, bei Anwendung seiner Modification, in einer halben Stunde beendet.

Stickstoff.

Bineau (2) hat schon früher (1846) in ähnlicher Weise das Verfahren modificirt, und sein Prioritätsrecht geltend ge-

(1) Compt. rend. XXIV, 1155. — (2) Aus den Ann. de la soc. d'agricult. de Lyon, T. IX, in J. pharm. [3] XI, 462.

Stickstoff. macht (1). Er hält die Anwendung von titrirter Salzsäure, statt der Schwefelsäure, und von ätzender Natronlauge, statt der Zuckerkalklösung, für zweckmäfsiger. Auch Mitchel (2) substituirt der Zuckerkalklösung eine Natronlauge von 1,018 spec. Gew., und der Lackmustinctur einen Absud von Campecheholz, von welchem wenige Tropfen der sauren Flüssigkeit eine gelblichbraune Farbe ertheilen, welche bei dem geringsten Ueberschufs von Alkali sogleich in schwarzblau übergeht.

C. Nöllner (3) fängt das Ammoniak unmittelbar in einer Auflösung von reiner Weinsäure in absolutem Alkohol auf, und berechnet aus dem Gewicht des entstehenden krystallinischen Niederschlags von saurem weins. Ammoniak (welches 10,2 pC. NH_3 oder 8,4 pC. N enthält) nach dem Trocknen bei 100° den Stickstoffgehalt. Die Anwendbarkeit dieser Modification in der Gewichtsbestimmung ist noch durch directe Versuche mit Substanzen von bekannter Zusammensetzung zu erweisen.

E. Schmidt (4) leitet das Ammoniak gleichzeitig mit einem Kohlensäurestrom in eine Auflösung von 1 Th. Chlorbaryum in 8 Th. Wasser, erhitzt zum Sieden, filtrirt, und berechnet aus dem Gewicht des geglühten kohlens. Baryts die Menge des Stickstoffs.

Aenderungen in der Form des bei diesen Bestimmungen zur Absorption des Ammoniaks gebräuchlichen Kugelapparats haben vorgeschlagen Kemp (5), Warren de la Rue (6), Th. Taylor (7) und Horsford (8).

Delbrück (9) hat eine von Marchand vorgeschlagene Methode der relativen Stickstoff- und Kohlenstoffbe-

(1) Comp. rend. XXIV, 686; XXV, 254. — (2) Chem. Soc. Qu. J. I, 19; Pharm. Centr. 1848, 685. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 314; Pharm. Centr. 1849, 29. — (4) Aus dem polyt. Centralbl. in Arch. Pharm. [2] L, 317. — (5) Chem. Gaz. 1847, 144. — (6) Phil. Mag. [3] XXXI, 156; Chem. Soc. Mem. III, 347. — (7) Phil. Mag. [3] XXXI, 396; Chem. Soc. Mem. III, 318. — (8) Sill. Am. J. [2] IV, 266. — (9) J. pr. Chem. XLI, 177.

stimmung beschrieben, bei welcher — wie es auch von Bunsen geschieht — die Luft aus der Verbrennungsröhre durch Wasserstoff ausgetrieben wird. Delbrück zieht eine Verbrennungsröhre an der einen Seite zu einer dünnen Röhre aus, bringt zuerst einen Asbestpfropf hinein, dann die mit Kupferoxyd gemischte Substanz (von der 20 Milligr. ausreichen), vor diese wieder Asbest, dann eine lange Lage reines Kupferoxyd und zuletzt eine solche von reducirtem Kupfer. Das vordere Ende der Röhre wird nun ebenfalls und so, dafs es einen rechten Winkel bildet, bis zur Länge einer Barometerröhre ausgezogen, und nun der Apparat mit Wasserstoff gefüllt. Wenn alle Luft verdrängt ist, schmilzt man zuerst das Gasentbindungsrohr, alsdann das Ende zu, durch welches der Wasserstoff eintritt, legt das Rohr in den Verbrennungsofen, bricht die vordere Spitze unter Quecksilber ab, und erhitzt nun den vorderen Röhrentheil mit der Vorsicht, dafs jede Erwärmung der Mischung vermieden wird. Wenn aller Wasserstoff absorbirt ist, was man daran erkennt, dafs das Steigen des Quecksilbers aufhört, erhitzt man die Mischung und fängt das sich nun entwickelnde Gas in einer graduirten Röhre auf. Man mifst das Gasvolum, läfst die Kohlensäure durch eine Kalikugel absorbiren, und bestimmt das Volum des rückständigen Stickgases. Die von Delbrück in dieser Art mit Caffeïn, Harnsäure und Indigblau ausgeführten Stickstoffbestimmungen genügen allen Anforderungen der Genauigkeit. Stickstoff.

Salpetersäure. W. Crum (1) beschreibt eine Methode der Analyse salpeters. Verbindungen, die im Wesentlichen darin besteht, dafs man die über Quecksilber in einer graduirten Röhre befindliche Substanz mittelst eines grofsen Ueberschusses concentrirter Schwefelsäure zerlegt, und das durch Einwirkung der frei gewordenen Salpetersäure auf das Quecksilber entwickelte Stickoxydgas mifst. Wenn sich nach

(1) Ann. Ch. Pharm. LXII, 238; J. pr. Chem. XLI, 201; Phil. Mag. [3] XXX, 426; Pharm. Centr. 1847, 684; Repert. Pharm. [2] XLVII, 81.

Salpetersäure.

mehreren Stunden, bei öfterem Schütteln der Röhre, keine Volumzunahme mehr zu erkennen giebt, bringt man eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol in dieselbe und zieht das nicht absorbirte Gasvolum (Stickstoff mithineingebrachter Luft) von dem ganzen ab. W. Crum bestimmte mittelst dieser Methode den Salpetersäuregehalt der Schiefsbaumwolle, nachdem er sich überzeugt hatte, dafs sie für reinen Salpeter genaue Resultate gab.

Gossart (1) hat zur Ausmittelung der Reinheit des zur Schiefspulverfabrikation bestimmten Salpeters das Gay-Lussac'sche Princip der Chlorometrie in Anwendung gebracht. Eine Auflösung des rohen Salpeters von bekanntem Gehalt wird zuerst mit Schwefelsäure und dann mit einer (mittelst reinen Salpeters) titrirten sauren Auflösung von schwefels. Eisenoxydul vermischt, bis nach dem Erhitzen eine Probe mit Ferridcyankalium kein Eisenoxydul mehr anzeigt. — Pelouze (2) hat dieses Verfahren in folgender Weise modificirt. Durch Versuche stellte er fest, dafs 2 Grm. reines Eisen (Clavierdraht), in 80 bis 100 Grm. Salzsäure gelöst, 1,212 bis 1,220 Grm. (im Mittel also 1,216 Grm.) reinen Salpeter erfordern, um vollständig in Eisenoxydsalz übergeführt zu werden, wobei sich nur Stickoxydgas entwickelt. Die Gleichung $6 FeCl + KO, NO_5 + 4 HCl = 4 HO + KCl + NO_2 + 3 Fe_2 Cl_3$ drückt den Vorgang genau aus. 168 (6 Aeq.) Eisen verlangen darnach 102 (1 Aequiv.) Salpeter. Chlorverbindungen oder schwefels. Salze sind ohne Einflufs auf das Resultat, nur wird von einem damit verunreinigten Salpeter eine verhältnifsmäfsig geringere Menge von Eisen in Oxyd verwandelt; Pelouze bestimmt nun die Menge von Eisen, die nach der Behandlung mit einer gewogenen Menge des zu prüfenden Salpeters noch als Oxydul zugegen ist, und berechnet daraus die vorhandene Salpetersäure oder den

(1) Compt. rend. XXIV, 21; Pharm. Centr. 1847, 371. — (2) Ann. ch. phys. [3] XX, 129; Compt. rend. XXIV, 209; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 399; J. pr. Chem. XL, 324; Pharm. Centr. 1847, 372.

Salpeter. Die Methode ist folgende. In einem etwa 150 C. C. fassenden und mit einem Kork, durch den eine ausgezogene Röhre geht, verschlossenen Kolben erwärmt man 2 Grm. Clavierdraht mit 80 bis 100 Grm. concentrirter Salzsäure bis zur Auflösung, bringt dann 1,200 Grm. des zu prüfenden Salpeters hinzu und erhitzt, nach wieder aufgesetztem Kork, zum Sieden. Nach 5 bis 6 Minuten giefst man die wieder durchsichtig gewordene Flüssigkeit nebst dem Auswaschwasser in einen Kolben, und verdünnt mit Wasser bis zum Vol. von einem Liter. Das darin noch vorhandene Eisenoxydul wird nun nach dem von Marguerite (1) beschriebenen Verfahren mittelst einer titrirten Auflösung von übermangans. Kali bestimmt, die man zusetzt, bis die Lösung eine schwach rosenrothe Färbung angenommen hat. Sind z. B. von der Auflösung des übermangans. Kalis 50 C. C. zur Oxydation von 1,000 Grm. Eisen erforderlich und bedurfte man in dem vorstehenden Versuch noch 10 C. C. davon, so waren noch $\frac{1000 \cdot 10}{50} = 0,200$ Eisen als Oxydul zugegen, die demnach von den angewendeten 2 Grm. Eisen abgezogen werden müssen. 1,200 Salpeter haben hiernach 1,800 Eisen in Oxyd verwandelt; 1,000 Eisen verlangen aber 0,608 reinen Salpeter, es waren mithin nur $1,8 \times 0,608 = 1,094$ Grm. oder, da 1,200 Grm. roher Salpeter genommen wurden, 91,2 pC. reiner Salpeter vorhanden. Pelouze giebt an, dafs man mittelst dieser Methode den Salpetersäuregehalt bis auf 0,002 bis 0,003 genau ausmitteln könne. Salpetersäure.

Zur Nachweisung kleiner Mengen von Ammoniak bringt Wackenroder (2) die zu prüfende, mit ätzendem Alkali versetzte Flüssigkeit in ein Uhrglas, bedeckt dasselbe mit weifsem Fliefspapier, das man mit etwas Kupfer- oder Manganvitriollösung befeuchtet hat, und dann mit einer Glasplatte. Das frei werdende Ammoniak erzeugt in dem einen Fall einen lasurblauen, in dem andern einen braunen Ammoniak.

(1) Ann. ch. phys. [3] XVIII, 244; Ann. Ch. Pharm. LX, 369; Berzelius' Jahresber. XXVII, 215. — (2) Arch. Pharm. [2] XLVIII, 30; Pharm. Centr. 1847, 143.

Fleck. J. Müller (1) verwendet zu demselben Zweck, und auch zu sympathetischer Tinte, eine concentrirte Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul, wo das Papier sogleich schwarz wird.

Kali und Natron. Erkennung mittelst des Löthrohrs.

E. J. Chapman (2) giebt an, dafs Kali oder Natron bei Gegenwart von Magnesia in folgender Weise zu erkennen sei. Man schmilzt an dem Oehr des Platindrahts eine Perle von reiner Borsäure an, setzt nach und nach die mit etwas Kupferoxyd gemengte Salzmasse hinzu und behandelt in der Oxydationsflamme. Ist Magnesia allein zugegen, so bleibt die gröfste Portion ungelöst und die Perle farblos; Kali oder Natron lösen sich dagegen mit dem Kupferoxyd sogleich zu einer in der Hitze grünen, nach dem Erkalten blauen Perle auf. Ist das Alkalisalz im Ueberschufs, so löst sich die Magnesia ebenfalls; im umgekehrten Fall bleibt sie ungelöst, aber die Färbung vom Kupferoxyd tritt doch ein. Baryt und Strontian verhalten sich wie die Alkalien gegen Borsäure und Kupferoxyd.

Erkennung und Bestimmung der Soda in der Potasche.

In der Potasche läfst sich, nach Fremy (3), mittelst des meta-antimons. Kalis (seine Bereitung siehe S. 430) noch ½ pC. Soda nachweisen. Man löst etwa 1 Grm. der Potasche in Wasser auf, übersättigt mit Salzsäure, verdampft zur Trockne, und versetzt die völlig neutrale Auflösung des gebildeten Chlorkaliums in wenig Wasser mit meta-antimons. Kali. Bei einem Gehalt von 2 bis 3 pC. Natron entsteht fast augenblicklich, bei einer geringeren Menge erst nach einiger Zeit ein Niederschlag, dessen Bildung durch Schütteln beschleunigt wird.

Pagenstecher (4) hat zur Bestimmung des Sodagehalts der Potasche ein Verfahren angegeben, das auf der Fähigkeit einer gesättigten Lösung von schwefels. Kali,

(1) Arch. Pharm. [2] XLIX, 28; Repert. Pharm. [2] XLV, 64. — (2) Chem. Gaz. 1847, 372. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 410. — (4) J. pr. Chem. XLII, 137.

schwefels. Natron aufzulösen, beruht. Er verwandelt eine gewogene Menge der Potasche durch Behandeln mit überschüssiger Schwefelsäure und Glühen in neutrales schwefels. Salz, das wieder gewogen und zweimal mit der sechsfachen Menge einer gesättigten Lösung von schwefels. Kali geschüttelt wird. Der Rückstand wird nach dem Abtropfen zuerst feucht, dann bei 100° getrocknet gewogen. Die Differenz ist das verdunstete Wasser der Lösung des schwefels. Kalis, deren Concentration bekannt war; zieht man die ihr entsprechende Salzmenge von dem Gewicht des Salzrückstandes ab, so erhält man, wenn die Potasche frei von Soda war, die ursprüngliche Menge des schwefels. Kalis, im andern Fall wird aus dem Gewichtsverlust, welcher schwefels. Natron ist, die Menge der vorhandenen Soda berechnet.

Magnesia. Trennung von Alkalien.

Zur Trennung der Magnesia von den Alkalien verdampft man, nach Sonnenschein (1), die in Chloride verwandelten Verbindungen zur Trockne, glüht schwach, löst in Wasser auf und kocht mit aufgeschlämmtem kohlens. Silberoxyd (durch Fällung mit kohlens. Ammoniak und Auswaschen erhalten), bis die überstehende Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Aus dem heifsen Filtrat entfernt man eine Spur Silbersalz mit Salzsäure, und bestimmt darin die Alkalien wie gewöhnlich. Aus dem Rückstand auf dem Filter wird die Magnesia mit Salzsäure ausgezogen, und mit phosphors. Natron und Ammoniak ausgefällt.

Heintz (2) setzt zu der Lösung, welche Magnesia, Kali und Natron enthält, überschüssiges Ammoniak und, wenn nicht schon Chlorverbindungen vorhanden sind, etwas Salmiak, und fällt die Magnesia mit phosphors. Ammoniak. Aus dem durch Verdampfen von freiem Ammoniak befreiten Filtrat schlägt er die Phosphorsäure mit überschüssigem salpeters. oder essigs. Bleioxyd nieder, entfernt dann letzteres mit

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 313; Pharm. Centr. 1848, 511. — (2) Pogg. Ann. LXXIII, 119; Pharm. Centr. 1848, 127.

Ammoniak und kohlens. Ammoniak aus der noch heifsen Flüssigkeit, und bestimmt im Filtrat Kali und Natron nach bekannten Methoden. Das phosphors. Ammoniak darf hierzu nicht mit der stets natronhaltigen Säure aus Knochen bereitet werden. Die Gegenwart von Chlorverbindungen bedingt die Bildung von dreibasischem phosphors. Bleioxyd mit Chlorblei, welche Verbindung an Ammoniak keine Säure abgiebt. — Auch Erdmann (1) hat diese bequeme Trennungsmethode bei der Analyse von Pflanzenaschen in Anwendung gebracht.

Unterscheidung von Lithion u. Strontian v. d. Löthrohre. Nach Plattner's Angabe (2) verhindert Chlorbaryum die rothe Färbung der äufseren Löthrohrflamme, welche mit Chlorstrontium allein eintritt. E. J. Chapman (3) benutzt dieses Verhalten zur Unterscheidung des Lithions vom Strontian, soferne ersteres die Flamme auch bei Gegenwart von Chlorbaryum röthet. — Nach Reinsch (4) tritt die rothe Färbung durch Strontian sehr schön ein, wenn man das strontianhaltige Mineral mit etwas Salzsäure befeuchtet und damit den unteren blauen Rand der Flamme berührt; ein Zusatz von Chlorbaryum hebt dieselbe in diesem Falle nie ganz auf, sondern vermindert nur ihre Intensität.

Schwefels. Kalk. Im Kochsalz vorhandenen Gyps bestimmt Lassaigne (5) durch Behandeln desselben mit einer bei 20° gesättigten Gypslösung und Wägung des mit der nämlichen Flüssigkeit gewaschenen Rückstandes.

Kohlens. Kalk. Bineau (6) hat ein Verfahren angegeben, um in Kalksteinen, Mergeln, Dammerde und im Wasser den Gehalt an kohlens. Kalk rasch zu bestimmen. Man erhitzt die fein zerriebene Substanz in einer tubulirten Retorte mit einem Ueberschufs von titrirter verdünnter Salzsäure, deren Gewicht man vorher bestimmt hat. Wenn sich einige

(1) J. pr. Chem. XLI, 89. — (2) Plattner's Probirkunst (1835) 102. — (3) Chem. Gaz. 1848, 188; Pharm. Centr. 1848, 479. — (4) Jahrb. pr. Pharm. XVII, 214. — (5) J. chim. méd. [3] III, 425; Pharm. Centr. 1847, 671. — (6) Aus den Mém. de la soc. royale d'agric. etc. de Lyon, Avril 1847, in J. pharm. [3] XII, 301.

Tropfen im Retortenhalse condensiren, legt man eine Vorlage vor und kocht, bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Der Inhalt der Vorlage wird nun mit dem der Retorte vereinigt, mit neutraler Lackmustinctur gefärbt, und mittelst einer graduirten Burette eine titrirte Auflösung von ätzendem Alkali zugesetzt, bis die Farbe in Blau übergeht. Enthält der Kalkstein Magnesia, so bestimmt man ihre Menge, indem man nun Zuckerwasser und dann von Neuem ätzendes Alkali zusetzt, so lange ein Niederschlag erscheint, der nur aus Magnesia besteht, da die Fällung des Kalks durch den Zucker verhindert wird. Hat man zuviel Alkali zugesetzt, so filtrirt man die Magnesia ab, und bestimmt den Ueberschufs durch Zutröpfeln von titrirter Säure. Immer mufs man, wenn die Magnesia bestimmt ist, zur Berechnung des vorhandenen Kalks von der anfänglich genommenen Säurequantität nicht nur diejenige abziehen, welche überschüssig war, sondern auch die dem Alkali entsprechende, das zur Fällung der Magnesia diente. Vorhandene Thonerde oder Eisenoxyd sind ohne Einflufs auf das Resultat; Mangan- oder Eisenoxydul schadet der Bestimmung der Magnesia, aber nicht der des Kalks. Ist der kohlens. Kalk in Wasser gelöst, so setzt man unmittelbar die titrirte Säure zu, und verjagt die Kohlensäure durch Erwärmen. Sind kohlens. Alkalien oder andere alkalisch reagirende Salze zugegen, so fällt man den kohlens. Kalk durch Sieden aus und verfährt mit dem Niederschlag wie angegeben. Bineau nimmt dabei an, dafs in jedem Deciliter Wasser 4 Milligr. kohlens. Kalk gelöst bleiben.

Kohlens. Kalk im Wasser.

A. Dupasquier (1) hat zur Erkennung von zweifach-kohlens. Kalk im Wasser eine alkoholische Tinctur des Campecheholzes vorgeschlagen, die dadurch violett gefärbt wird. Um sicher zu sein, dafs diese Färbung nicht von anwesenden kohlens. Alkalien veranlafst ist, vermischt er

(1) Compt. rend. XXIV, 628; J. pharm. [3] XI, 340; J. pr. Chem. XLI, 94; Pharm. Centr. 1847, 458.

Kohlens. Kalk im Wasser.

einen Theil des Wassers mit schwefels. Kupferoxyd, einen andern mit Chlorcalcium. Ist nur zweifach-kohlens. Kalk zugegen, so bringt letzteres keine Trübung hervor, ersteres fällt dagegen kohlens. Kupferoxyd, aus dessen Menge Dupasquier auf die des zweifach-kohlens. Kalks schliefst. Ist das Wasser sehr arm an kohlens. Alkali und reich an freier Kohlensäure, so tritt die Fällung durch Chlorcalcium erst dann ein, wenn das Wasser durch vorsichtiges, nicht zum Sieden gehendes Erhitzen vom Kohlensäureüberschufs befreit wurde. Der vorhandene zweifach-kohlens. Kalk schlägt sich nur bei längerem Sieden nieder und setzt sich an den Gefäfswänden ab, während der durch das kohlens. Alkali hervorgebrachte kohlens. Kalk die Flüssigkeit durch die ganze Masse trübt.

Molybdän.

Nach H. Rose (1) bestimmt man das Molybdän am besten in der Form von Oxyd (MoO_2), in welches sich die Säure, ihr Ammoniaksalz, oder das aus neutralen Lösungen gefällte molybdäns. Quecksilberoxydul beim Erhitzen über der Spirituslampe in einer Atmosphäre von Wasserstoff verwandelt. Das letztere Salz wird mit sehr verdünnter Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul ausgewaschen, auf einem bei 100° getrockneten Filter gewogen, und dann ein Theil mit Wasserstoff reducirt. Weniger genau fällt die Bestimmung aus, wenn man molybdäns. Alkali wiederholt mit Salmiak glüht, und das nach dem Waschen mit Wasser zurückbleibende Oxyd auf einem bei 100° getrockneten Filter wiegt.

Chrom.

H. Vohl (2) benutzt das den Superoxyden analoge Verhalten der Chromsäure zu Oxalsäure zur quantitativen Bestimmung des Chroms. Der Versuch wird, wenn das Chrom als Säure zugegen ist, genau so ausgeführt und in demselben Apparat, wie die Bestimmung des Braunsteins

(1) Pogg. Ann. LXXV, 319; J. pr. Chem. XLV, 239; Pharm. Centr. 1848, 760; Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 374; Berl. Acad. Ber. 1848, Juli; Instit. 1849, 13. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 398; J. pr. Chem. XLIII, 398.

nach der Methode von Will und Fresenius. 2 Aeq. (100,62 Th.) Chromsäure liefern mit 3 Aeq. Oxalsäure 6 Aeq. (132 Th.) Kohlensäure ($2 CrO_3 + 3 C_2O_3 = Cr_2O_3 + 6 CO_2$). — Bei der Analyse eines chlorchroms. Salzes fügt man, um das Chlor zurückzuhalten, vorher Quecksilberoxyd zu; ist das Chrom als Oxyd vorhanden, so schlägt Vohl vor, dasselbe in wässeriger Lösung mit Kali im Ueberschufs, bis zur Wiederauflösung des Oxyds, zu versetzen, und dann in die kaltgehaltene Flüssigkeit Chlor zu leiten, bis die Farbe derselben gelbroth geworden ist. Sie wird nun mit freiem Kali versetzt, zur Trockne verdampft, geglüht, und das entstandene chroms. Salz und Chorkalium unter Zufügung von Quecksilberoxyd wie oben behandelt. Chrom.

De Vry (1) macht darauf aufmerksam, dafs der wechselnde, bisweilen 15 pC. betragende Wassergehalt des Braunsteins bei der Bestimmung seines Werths eine Verschiedenheit im Resultat bedingt, die es wünschenswerth macht, diesen Wassergehalt stets zu ermitteln und den getrockneten Braunstein zu untersuchen. Braunsteinprobe.

R. D. Thomson (2) empfiehlt zur Prüfung von Mineralien auf Arsen-, Molybdän-, Vanadinsäure u. s. w., dieselben im fein gepulverten Zustande mit Schwefelammonium zu digeriren und das Filtrat zu verdampfen, wo das gelöst gewesene Schwefelmetall zurückbleibt. Arsen, Molybdän u. s. w. in Mineralien.

Kobell (3) schlägt zur quantitativen Bestimmung des Arsens vor, die Menge des Kupfers zu ermitteln, welche sich auflöst, wenn man nach dem Verfahren von Reinsch (4) die mit freier Salzsäure vermischte arsenhaltige Flüssigkeit bei Luftabschlufs mit metallischem Kupfer kocht. Das Arsen mufs als Arsensäure zugegen und die Auflösung Arsen. Bestimmung.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 249; Pharm. Centr. 1847, 479. — (2) Phil. Mag. [3] XXXI, 258; J. pr. Chem. XLII, 434. — (3) Aus den gelehrt. Anz. d. baier. Acad. in J. pr. Chem. XLI, 156; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 410; Pharm. Centr. 1847, 678. — (4) J. pr. Chem. XXIV, 244; Berzelius' Jahresber. XXII, 174.

Arsen-Bestimmung.

frei von Salpetersäure oder jedem anderen das Kupfer oxydirenden Körper sein. In der von dem ungelösten Metall abgegossenen Lösung von Kupferchlorür bestimmt man, nach der Oxydation mit chlors. Kali, das Kupfer entweder nach der Methode von Fuchs, durch Kochen mit gewogenen Kupferstreifen, oder indem man, nach Levol, den Gewichtsverlust ermittelt, den dieselben in der mit Ammoniak übersättigten Kupferchloridlösung erleiden.

Werther (1) hält das nach seinen Versuchen in Wasser, Essigsäure und Salmiak unlösliche arsens. Uranoxyd, $2 U_2 O_3, HO, AsO_5$, für eine in manchen Fällen geeignete Bestimmungsform des Arsens. Die leichte Reducirbarkeit des Niederschlags, unter Verlust von Arsen, die grofse Neigung des Uranoxyds zur Bildung von Doppelverbindungen werden der Anwendung dieser Bestimmungsform, gegenüber der als arsens. Magnesia, stets beschränkend im Wege stehen.

Nachweisung in gerichtl. Fällen.

G. Reich (2) hat die von ihm zur Nachweisung des Arsens in einem gerichtlichen Falle befolgte Methode und die dabei in Anwendung gebrachten Apparate beschrieben. Wir verweisen die Leser auf die Abhandlung, da die Methode bekannt ist und die von Reich an dem Marsh'schen Apparate angebrachten Aenderungen ohne Zeichnung nicht verständlich beschrieben werden können.

Gerichtl. chem. Analyse.

Abreu (3), ein brasilianischer Arzt, hat der Academie der Wissenschaften zu Paris die Beschreibung seiner Methode der Ausmittelung giftiger Metalle (Arsen, Antimon, Quecksilber, Kupfer, Blei, Zinn, Zink und Silber) in festen oder flüssigen organischen Materien vorgelegt. Auch dieses Verfahren bietet nichts Neues dar. Er zerstört die organischen Materien — nachdem sie vorher mittelst der Loupe auf Metallgifte in Substanz untersucht sind — in der Siedhitze durch rauchende Salzsäure und allmäligen Zusatz

(1) J. pr. Chem. XLIII, 346. — (2) Arch. Pharm. [2] LV, 1. — (3) Compt. rend. XXVII, 218; Pharm. Centr. 1848, 799.

von chlors. Kali in einem Kolben mit der Vorsicht, dafs die entweichenden Gase durch Wasser streichen müssen, und fällt das vom Chlorüberschufs befreite und mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat mit Schwefelwasserstoff. Die gefällten Schwefelmetalle (das Zink bleibt natürlich in Lösung und das Silber als Chlormetall im Rückstand) werden wieder mit Salzsäure und chlors. Kali in Lösung gebracht, und diese nun nach den bekannten genauen Methoden auf die einzelnen Metalle geprüft. Arsen.

Lassaigne (1) empfiehlt zur Ausziehung des Arsens aus festen thierischen Stoffen die successive Behandlung dieser Materien zuerst mit concentrirter Schwefelsäure und dann mit Salpetersäure. Nach dem Verjagen der letzteren durch Kochen verdünnt er mit dem 5- bis 6fachen Vol. Wasser, filtrirt, und bringt die Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat. Sie erzeugt darin keinen Schaum, auch wenn sie noch gefärbt ist. — Filhol (2) zieht es vor, die organische Materie mit Salpetersäure, welcher man auf 100 Grm. 12 bis 15 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zusetzt, zu zerstören, da in diesem Fall die Operation nicht in verschlossenen Gefäfsen vorgenommen werden müsse, sofern weder eine Verflüchtigung von Chlorarsen noch, wie sie Boisgiraud beobachtet haben will, von Schwefelarsen zu befürchten sei.

Um nachzuweisen, ob die auf einer Porcellanplatte nach der Methode von Marsh erzeugten Flecke von Arsen herrühren, deckt Filhol die Platte über eine Schale, in der sich eine mit verdünnter Schwefelsäure vermischte Bleichkalklösung befindet; sowie die Flecken (nach 1 oder 2 Minuten) verschwunden sind, tröpfelt er eine concentrirte Lösung von neutralem salpeters. Silberoxyd darauf, wo sogleich eine ziegelrothe Färbung oder auch Fällung von arsens. Silberoxyd entsteht. Unterscheidung von Arsen- und Antimonflecken.

(1) J. chim. méd. [3] IV, 667. — (2) J. pharm. [3] XIV, 404; J. chim. méd. [3] IV, 543.

Unterscheidung von Arsen- und Antimonflecken.

Bei Erwähnung der Methode von Cottereau (1), Arsen- von Antimonflecken mittelst Phosphor zu unterscheiden, der in atmosphärischer Luft verdampft, stellte Berzelius (2) die Frage auf, ob dabei das Arsen nicht von gebildetem Ozon früher als das Antimon höher oxydirt würde. Schönbein (3) hat nun nachgewiesen, dafs das Arsen dabei allerdings in Arsensäure übergeführt wird, und zwar nur unter den Verhältnissen, wo er die Bildung von Ozon beobachtet hat. Verdampft der Phosphor in völlig trockner Luft oder in feuchter, mit Aetherdampf oder ölbildendem Gas beladener, so verschwinden die Arsenflecke nicht; sie werden dagegen, und zwar ebenfalls rascher als Antimonspiegel von gleicher Dicke, oxydirt, wenn man sie nahe vor eine stumpfe Metallspitze hält, aus welcher man lebhaft Electricität ausströmen läfst. Auch durch Wasserstoffsuperoxyd werden Arsen und arsenige Säure in Arsensäure verwandelt.

Als Gaisney (4) eine Flüssigkeit auf Arsen prüfen wollte, welche zum Einbalsamiren einer Leiche bestimmt war, bemerkte er, dafs die Wasserstoffentwickelung aufhörte, als die zu untersuchende Flüssigkeit in den Apparat von Marsh gebracht wurde. Sie enthielt ein Quecksilbersalz gelöst, welches das Zink in der Art amalgamirte, dafs die Säure nicht mehr darauf einwirken konnte.

Trennung des Arsens von Zinn.

Nach Gay-Lussac's Versuchen (5) löst sich käufliches Zinn in einem Gemenge von 1 Aequiv. Salpetersäure und 9 Aequiv. Salzsäure in gelinder Wärme ohne Gasentwickelung zu Zinnchlorür auf, während der stetige Begleiter des Zinns, das Arsen, als leicht zu sammelndes Pulver zurückbleibt. Das Zinn wird hierzu laminirt oder durch Eingiefsen in Wasser im geschmolzenen Zustande

(1) J. chim. méd. [3] II, 330. — (2) Berz. Jahresber. XXVII, 223; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 420. — (3) Pogg. Ann. LXXV, 361. — (4) J. chim. méd. [3] III, 638; Pharm. Centr. 1848, 80. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 228 (vergl. S. 387).

gekörnt. Auch darf, wie aus dem Schema $NO_5 + 9 HCl + 8 Sn = 8 SnCl + NH_3, HCl + 5 HO$ ersichtlich, das Königswasser in nicht viel gröfserem Verhältnifs angewendet werden, als auf 8 Aeq. Metall 1 Aeq. Salpetersäure und 9 Aeq. Salzsäure.

H. Rose (1) hat eine Methode zur Trennung des Zinns und Antimons angegeben, die auf der Unlöslichkeit des antimons. und der Löslichkeit des zinns. Natrons beruht. — Man oxydirt die Metalle mit starker Salpetersäure, schmilzt die trocknen Oxyde mit überschüssigem Natronhydrat im Silbertiegel zusammen, und behandelt mit warmem Wasser. Die *klare* und *erkaltete* Lösung des zinns. Natrons wird abfiltrirt, und das antimons. Natron durch nicht zu lange fortgesetztes Decantiren ausgewaschen, wobei man Sorge trägt, das Waschwasser nur nach dem völligen Erkalten und wenn es ganz klar ist durch das Filtrum zu giefsen. Auf Zusatz von etwas kohlens. Natron wird es leicht klar. Das antimons. Natron wird noch feucht in einem Gemisch von Salzsäure und Weinsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt, und das Schwefelantimon in einem Porzellantiegel, dessen Deckel mit einem dünnen Porzellanrohr versehen ist, in gelinder Hitze mittelst Wasserstoff reducirt. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des zinns. Natrons fällt man das Zinn als Schwefelmetall, und verwandelt dieses durch Rösten in Oxyd, welches man wägt. — Die Methode liefert das Antimon etwas zu hoch, da ein wenig Zinnoxyd beim antimons. Natron bleibt.

Trennung von Zinn und Antimon.

Der Rose'schen Trennungsmethode des Zinns von Antimon schliefst sich die des Arsens von demselben Metall an, welche C. Meyer (2) beschrieben hat. Er verpufft das arsenhaltige Antimon mit dem dreifachen Gewicht eines Gemenges von salpeters. und kohlens. Natron, laugt mit

Trennung von Arsen und Antimon.

(1) Pogg. Ann. LXXI, 301; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 404; J. pr. Chem. XLI, 221; Pharm. Centr. 1847, 492; Berl. Acad. Ber. 1847, Mai, 151. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 236.

Trennung von Arsen und Antimon.

kaltem Wasser aus, glüht, und bestimmt das Gewicht des zurückbleibenden antimons. Natrons (NaO, SbO_5). In dem ganz antimonfreien Filtrat bestimmt man das Arsen nach einer der bekannten Methoden, wohl am zweckmäfsigsten als arsens. Magnesia durch Ausfällung mittelst schwefels. Magnesia, Salmiak und Ammoniak. Hat man beide Metalle als Schwefelverbindungen, so löst man sie, nach Meyer, sammt dem Filtrum in heifser Salpetersäure, sättigt mit kohlens. Natron, fügt noch etwas salpeters. Natron zu, verdampft im Porzellantiegel, und schmilzt bis zur völligen Oxydation. Nach dem Auslaugen mit Wasser bleibt NaO, SbO_5. — Vermischt man eine Lösung von antimons. Kali mit schwefels. Natron, so fällt alles Antimon als wasserhaltiges, in kaltem Wasser unlösliches, in heifsem etwas lösliches antimons. Natron, $NaO, SbO_5, 6HO$ nieder. Auch zur Darstellung von arsenfreiem Antimon empfiehlt Meyer, nach dem Vorgange Wöhler's, dieses Verhalten (siehe Seite 425).

Unterscheidung von Wismuth und Blei.

Um kleine Mengen von Blei in Wismuth oder in einer Wismuthverbindung zu entdecken, bringt Chapman (1) das vor dem Löthrohr reducirte, etwas ausgeplattete Metallkorn in Berührung mit etwas feuchtem basisch-salpeters. Wismuthoxyd, wo in kurzer Zeit, in Folge der Reduction des Wismuthoxyds durch das Blei, baumförmige Auswüchse von metallischem Wismuth um die Probe herum sich bilden. Da Zink und Eisen dieselbe Wirkung hervorrufen, so müssen diese vorher, ersteres durch Schmelzen mit Soda, letzteres mit Soda und Borax im Reductionsfeuer entfernt werden.

Eisen. Fällbarkeit durch Schwefelammonium.

Blumenau (2) hat gefunden, dafs ein bedeutender Ueberschufs von kohlens. Alkali die Fällung des Eisens durch Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium oder Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium aus seiner Lösung in weins.

(1) Chem. Gaz. 1848, 373; Phil. Mag. [3] XXXIII, 319; Pharm. Centr. 1848, 826. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVII, 125.

Alkali verhindert. Bei vorsichtiger Neutralisation mit einer Säure wird alles Eisen als Schwefelmetall abgeschieden.

Unterscheidung von Eisenoxyd und Eisenoxydul.

Um mittelst des Löthrohrs Eisenoxyd von Eisenoxydul zu unterscheiden, behandelt man, nach Chapman (1), die zu prüfende Substanz in einer durch Kupferoxyd blafsblau gefärbten Boraxperle auf dem Platindraht kurze Zeit im Reductionsfeuer. Vorhandenes Eisenoxydul erzeugt in diesem Falle rothe Streifen oder Flecke, sofern es das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt. Da diese Reduction bei etwas zu langem Blasen auch eintritt, wenn das Eisen als Oxyd zugegen ist, so löst man in einer zweiten Boraxperle so viel Kupferoxyd auf, dafs sie nach dem Erkalten deutlich blau aber klar und durchsichtig bleibt, und behandelt mit dieser die fein gepulverte Probe nur so lange im Oxydationsfeuer, bis sie anfängt sich zu lösen. Ist nur Eisenoxyd vorhanden, so ist die erkaltete Perle blaugrün und klar, Eisenoxydul erzeugt undurchsichtige rothe Flecke. Aber auch hier macht zu langes Blasen die Probe unsicher.

Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde.

Zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde wird die beide Oxyde enthaltende saure Lösung, nach Fresenius (2), zur Reduction des Eisenoxyds in der Siedhitze mit schwefligs. Natron behandelt, mit kohlens. Natron vermischt, und nun mit überschüssiger Natronlauge gekocht, bis der Niederschlag schwarz und körnig geworden ist. Das alle Thonerde enthaltende Filtrat wird mit Salzsäure und etwas chlors. Kali gekocht und mit Ammoniak gefällt. Durch die Behandlung mit chlors. Kali wird die vom Kali aus dem Papier aufgenommene und die völlige Fällung der Thonerde verhindernde organische Substanz zerstört.

Trennung von Nickel und Kobalt.

Für die quantitative Trennung des Nickels vom Kobalt sind von Liebig und von H. Rose Methoden beschrieben worden, welche beide in der Leichtigkeit der Ausführung und Sicherheit der Resultate nichts zu wünschen übrig lassen. — Liebig hatte früher eine Methode der Scheidung

(1) Phil. Mag. [3] XXXII, 309; Chem. Gaz. 1848, 106; Pharm. Centr. 1848, 286. — (2) J. pr. Chem. XLV, 261.

Trennung von Nickel und Kobalt.

beider Körper mittelst Cyankalium und Salzsäure beschrieben, welche in ihrer Ausführung Schwierigkeiten hatte; er hat dieselbe jetzt (1) in folgender Weise verbessert. Er versetzt das zur quantitativen Scheidung bestimmte eisen- und manganfreie Gemenge beider Oxyde mit Blausäure und dann mit Kali, und erwärmt, bis alles gelöst ist (auch cyansäurefreies Cyankalium läfst sich anwenden). Die rothgelbe Auflösung wird zur Entfernung der freien Blausäure zum Sieden erhitzt; hierbei geht das Kobaltcyanürkalium (CoCy, KCy) unter Wasserstoffentwickelung in Kobaltcyanidkalium ($Co_2 Cy_6$, 3·K) über; das Nickel ist in der Lösung als Nickelcyankalium (NiCy, KCy) enthalten. Man setzt nun der warmen Auflösung feingeriebenes und aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd zu, wobei alles Nickel theils als Oxyd, theils als Cyanür gefällt wird, indem das Quecksilber an seine Stelle tritt. War die Flüssigkeit vor dem Zusatz des Quecksilberoxyds neutral, so wird sie nach dem Kochen mit diesem Oxyd alkalisch. Der anfangs grünliche, bei Quecksilberoxydüberschufs gelbgraue Niederschlag wird nach dem Auswaschen geglüht; er ist reines Nickeloxyd. Das Filtrat wird mit Essigsäure übersättigt, mit Kupfervitriol in der Siedhitze gefällt, und der Niederschlag einige Zeit mit der Flüssigkeit im Sieden erhalten, bis er seine schleimige Beschaffenheit verloren hat. Er ist Kobaltidcyankupfer, $Co_2Cy_6 + 3\,Cu + 7\,HO$. Die Menge des darin enthaltenen Kobalts läfst sich entweder direct, oder indirect, durch Abscheidung seines Kupfergehalts in der Form von Oxyd mit Kali und Wägung desselben, ermitteln. Will man das Kobalt direct bestimmen, so wird der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen geglüht, dann in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt, und das Kobaltoxydul aus der durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit mittelst Kalilauge in der Siedhitze niedergeschlagen und wie gewöhnlich mittelst Wasserstoff reducirt.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 244; Pharm. Centr. 1848, 205.

Trennung von Nickel und Kobalt.

Die Methode ist, wie sich von selbst versteht, einfacher in der Ausführung, wenn man vorher das Gewicht beider Oxyde oder der durch Wasserstoff reducirten Metalle zusammengenommen ermittelt hat und nur das Nickel bestimmt. — Liebig giebt noch einige Andeutungen für einen anderen Weg zur Trennung beider Metalle, welcher näher geprüft zu werden verdient. Versetzt man nämlich das Gemenge von Nickel- und Kobaltoxydul mit Blausäure und dann mit Ammoniak, so erhält man Kobaltidcyanammonium und Nickelcyanammonium. Bringt man zu dieser Lösung Schwefelammonium und Schwefel, so entsteht eine dunkelschwarze Flüssigkeit, die beim Kochen, unter Abscheidung von kobaltfreiem Schwefelnickel, klar wird. Die Lösung enthält, neben Kobaltidcyanammonium, Schwefelcyanammonium.

Eine mit freier Salzsäure vermischte Auflösung von Chlorkobalt wird von Chlor vollständig in Superchlorid verwandelt, während Chlornickel davon nicht verändert wird. Auf diesem Verhalten beruht die nachstehende von H. Rose (1) beschriebene Trennungsmethode beider Metalle. Ihre salzsaure, mit einer hinreichenden Menge freier Säure versetzte Auflösung wird mit vielem Wasser verdünnt (auf 2 Grm. der Metalloxyde etwa mit 1 Liter) und mehrere Stunden mit Chlorgas behandelt, bis sie ganz damit gesättigt und der leere Raum der Flasche mit Chlorgas angefüllt ist. Man setzt nun kohlens. Baryt im Ueberschufs zu, läfst unter öfterem Umschütteln 12 bis 18 Stunden in der Kälte stehen, und sammelt das gefällte Kobaltsuperoxyd nebst dem überschüssigen kohlens. Baryt auf einem Filter. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser löst man in heifser Salzsäure, entfernt den Baryt mit Schwefelsäure, fällt das Kobaltoxydul mit Kalilauge, und reducirt es nach dem Auswaschen und Trocknen im Platin- oder Porcellan-

(1) Pogg. Ann. LXXI, 545; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 411; J. pr. Chem. XLII, 136; Berl. Acad. Ber. 1847, 184; Pharm. Centr. 1847, 535; Chem. Gaz. 1847, 362.

Trennung von Nickel und Kobalt.

tiegel mit Wasserstoff. Aus der vom Kobaltoxyd abfiltrirten Flüssigkeit schlägt man zuerst den Baryt durch Schwefelsäure und dann das Nickeloxydul durch ein Alkali nieder. — T. H. Henry (1) wendete mit gutem Erfolg statt des Chlors eine Auflösung von Brom an; er giebt aufserdem, mit Bezug auf die von Liebig früher vorgeschlagene Trennungsmethode dieser beiden Metalle, an, dafs eine Auflösung von Kobaltidcyankalium längere Zeit mit Salzsäure gekocht oder mit Schwefelsäure beinahe zur Trockne verdampft in der Art unter Blausäureentwickelung zersetzt wird, dafs Alkalien alsdann einen Niederschlag von Kobaltoxyd hervorbringen. Er schreibt diesem Verhalten den Ueberschufs an Nickel zu, den sowohl er selbst als H. Rose bei Befolgung dieser Methode erhielten (2). Nach der von Plattner (3) beschriebenen Methode, wonach die gefällten Oxyde mit Arsen zuerst in einer Glasröhre erhitzt, dann auf der Kohle in der inneren Flamme bis zur Verflüchtigung des Arsenüberschusses geschmolzen, und nun, nach dem Wägen, mit Borax in der äufsern Flamme behandelt werden, bis alles Kobalt oxydirt und aufgelöst ist, worauf das bleibende Arsennickel gewogen wird, erhielt Henry ebenfalls zuviel Kobalt.

Trennung des Nickels und Kobalts von Mangan.

Die Angabe von Barreswil (4), dafs sich Kobalt von Mangan durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit überschüssigem kohlens. Baryt versetzte Lösung trennen lasse, ist von Strecker (5) und von H. Rose (6) geprüft und — wie vorauszusehen war — nicht anwendbar befunden worden, da auch das Mangan ausgefällt wird. Die Scheidung des Nickels von Mangan geschieht nach H. Rose am besten so wie die des Nickels vom Kobalt, mittelst Chlorgas und kohlens. Baryt; zur Trennung des

(1) Chem. Gaz. 1847, 370. — (2) In Liebig's neuer Methode (S. 972) ist diese Quelle von Ungenauigkeit beseitigt. — (3) Die Probirkunst mit dem Löthrohre, 2. Aufl. — (4) Ann. ch. phys. [3] XVII, 53; J. pr. Chem. XXXVIII, 171; Berzelius' Jahresber. XXVII, 214. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXI, 219; Pharm. Centr. 1847, 367. — (6) Pogg. Ann. LXXI, 545; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 416.

Nickels und Kobalts von Mangan empfiehlt er die Fällung der salpetersäurefreien, mit Ammoniak übersättigten Lösung mit Schwefelammonium, und Ansäuren mit Salzsäure, wodurch das Mangan wieder gelöst wird; ein Verfahren, das im Wesentlichen mit dem von Wackenroder (1) vorgeschlagenen übereinstimmt.

Das Nickeloxydul läfst sich, nach H. Rose, von der Thonerde durch Kochen mit Kalilauge nicht trennen, wohl aber durch Schmelzen mit Kalihydrat im Silbertiegel; da in diesem Falle das Nickeloxydul kalihaltig zurückbleibt und noch einmal aufgelöst werden müfste, so zieht er die Trennung beider mittelst kohlens. Baryt vor. Trennung von Nickeloxydul und Thonerde.

In Bezug auf die von Pelouze (2) 1846 beschriebene Methode zur quantitativen Bestimmung des Kupfers mittelst einer titrirten Auflösung von Schwefelnatrium hat Casaseca (3) der Pariser Academie mitgetheilt, dafs er schon ein Jahr früher in einem Briefe an Pelouze ein Verfahren beschrieben habe, das Kupfer quantitativ zu ermitteln durch Vergleichung der Farbe der ammoniakalischen Auflösung des Oxyds mit einer solchen von bekanntem Gehalt. Auf dasselbe Princip stützt sich die von Jacquelain (4) veröffentlichte Methode; Pelouze (5) hält dieselbe nicht für hinreichend genau; Huber (6) weist jedoch nach, dafs sie an Einfachheit und Genauigkeit keiner der bekannten Verfahrungsweisen nachstehe. Kupfer.

C. Riegel (7) theilt eine Zusammenstellung der zur Nachweisung und zur Bestimmung des Kupfers bis jetzt angewendeten Methoden mit; nach seinen vergleichenden Versuchen giebt die oben erwähnte Pelouze'sche Bestimmungsweise sehr genaue Resultate.

(1) Arch. Pharm. [2] XVI, 126; L. Gmelin's Handb. III, 338. — (2) Ann. ch. phys. [3] XVI, 417; XVII, 393; Berzelius' Jahresber. XXVII, 217. — (3) Compt. rend. XXVI, 273. — (4) Compt. rend., 8. Juin 1846. — (5) Compt. rend. XXVI, 275. — (6) Aus den Ber. der Freunde der Naturwissensch. zu Wien, IV, in J. pr. Chem. XLVI, 174. — (7) Arch. Pharm. [2] LVI, 21.

Silber. Cupelliren mittelst des Löthrohrs.

W. Mather (1) giebt der Anwendung des Glimmers vor der von Knochenasche als Unterlage beim Abtreiben des Bleis vom Silber den Vorzug, da derselbe weniger Silber einsauge. Er beschreibt auch seine Methode der Gewichtsbestimmung der Silberkugeln durch mikroscopische Messung, hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Gold.

O. Henry (2) hat ein Verfahren zur indirecten Bestimmung des Goldes auf nassem Wege vorgeschlagen, welches auf der Ausmittelung der Kupfermenge beruht, die an der Stelle des Goldes in Auflösung übergeht, wenn man eine neutrale, mit einem Ueberschufs von zweifach-kohlens. Kali vermischte Goldlösung in gelinder Wärme mit metallischem, durch Wasserstoff völlig reducirtem Kupfer digerirt, bis alles Gold ausgefällt ist. Die Bestimmung des Kupfers in der mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Flüssigkeit geschieht mittelst einer titrirten Lösung von Ferrocyankalium. Die von Henry zur Stütze seiner Methode mitgetheilten Zahlenresultate lassen insofern noch gegründete Zweifel über ihre Schärfe und Genauigkeit, als sie sich selbst widersprechen in der Menge des dem Golde entsprechenden Kupfers.

Analyse von Aschen.

Ueber die Ausführung der Analysen von Aschen, sowohl pflanzlichen wie thierischen Ursprungs, sind von H. Rose, von Heintz und von Wackenroder wichtige Beiträge geliefert worden, welche die Mängel der bisher eingeschlagenen, von Knop (3) übersichtlich zusammengestellten Untersuchungsmethoden von Will und Fresenius, von Erdmann und von Mitscherlich hervorheben und zu umgehen suchen. Erdmann (4) zeigte zuerst durch Versuche, dafs bei der Darstellung von Pflanzenaschen in sehr hoher Temperatur die Chlorverbindungen der Alkalimetalle

(1) Sill. Am. J. [2] III, 409. — (2) J. pharm. [3] XI, 5; Pharm. Centr. 1847, 328. — (3) J. pr. Chem. XXXVIII, 14. — (4) Ann. Ch. Pharm. LIV, 353.

theilweise verflüchtigt, die schwefels. Salze zersetzt und zweibasische phosphors. Salze in dreibasische verwandelt werden. Um diesen Nachtheilen so viel wie möglich zu entgehen, schlägt H. Rose (1) folgenden Weg ein. Man verkohlt die organische Substanz in gelinder Rothglühhitze in einem geräumigen Tiegel von Platin oder Thon bis man keinen bedeutenden empyreumatischen Geruch mehr bemerkt und bis die verkohlte Masse an Wasser keine gelb- oder braunfärbenden Materien mehr abgiebt. Man zieht nun den Rückstand mit heifsem Wasser so lange aus, bis einige Tropfen des Waschwassers nur noch einen geringen Rückstand lassen. Die wässerige Lösung enthält die alkalischen Salze (Chlormetalle, schwefels. und phosphors. Salze), die als solche in der organischen Substanz vorhanden waren, und häufig auch kohlens. Alkali, das entweder ebenfalls schon präexistirte oder durch den Verkohlungsprocefs erzeugt wurde. Sie wird fast zur Trockne verdampft, mit Wasser verdünnt und, nach längerem Stehen, die dadurch abgeschiedenen, in den Salzen der Alkalien gelöst gewesenen Erdsalze (kohlens. und phosphors. Kalk und Magnesia) abfiltrirt, das Filtrat eingetrocknet, gewogen, und nach bekannten Methoden die darin enthaltenen Säuren und Basen bestimmt. — Die mit Wasser erschöpfte verkohlte Masse wird nun längere Zeit mit Salzsäure digerirt, und dann mit heifsem Wasser nur so lange ausgewaschen, bis eine gröfsere Menge des Waschwassers nicht mehr durch Ammoniak gefällt wird. Der saure Auszug enthält die phosphors. Erdsalze, die als solche vorhanden waren, und Eisenoxyd; sie werden durch Ammoniak ausgefällt, gemeinschaftlich mit den aus dem wässerigen Auszuge abgeschiedenen Erdsalzen gewogen, und nach einer von Rose später zu beschreibenden Methode die Basen von der Phosphorsäure getrennt. Die von den phosphors. Erden abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch etwas Kalk und Magnesia, welche nach

Analyse von Aschen.

(1) Pogg. Ann. LXX, 449; Pharm. Centr. 1847, 305.

Analyse von Aschen.

einander als oxals. und als phosphors. Salz ausgefällt werden. — Die mit Wasser und Salzsäure erschöpfte verkohlte Masse ist noch reich an Asche; sie wird in einem dünnen Porzellantiegel, durch dessen durchlöcherten Platindeckel Sauerstoffgas zugeleitet wird, nach und nach vollkommen eingeäschert, und das Gewicht der Asche dem der durch Wasser und Salzsäure ausgezogenen Bestandtheile hinzuaddirt. Diese zuletzt erhaltene Asche enthält dieselben Salze wie der wässerige oder saure Auszug der verkohlten organischen Substanz, hauptsächlich aber phosphors. Erden und um so mehr Eisen, je sorgfältiger bei der Verkohlung die Luft abgehalten wurde. — Ueber die Ansichten, welche H. Rose in Betreff der Form hat, in welcher diese Aschenbestandtheile von der Kohle so hartnäckig zurückgehalten werden, dafs sie ihr durch Säuren nicht entzogen werden können, werden wir erst im nächsten Jahre zu berichten haben.

Heintz (1) gelangte zu derselben Methode der Bestimmung der Aschenbestandtheile wie H. Rose. Er zeigte aufserdem, dafs in den Fällen, in welchen die Asche kohlens. und phosphors. Alkali enthält, in Folge der Bildung von dreibasisch-phosphors. Salz auch bei der zur Verkohlung angewandten niedrigen Temperatur etwas Kohlensäure verloren geht. Da, nach den Versuchen von Heintz, pyrophosphors. Natron durch Kohlensäure in saures pyrophosphors. und in kohlens. Natron zerlegt wird, so läfst sich auf diesem Wege die aus der Asche verflüchtigte Kohlensäure nicht wieder ersetzen. Heintz versuchte defshalb die Quantität der Kohlensäure in der Art zu ermitteln, dafs er eine Portion der organischen Substanz verkohlte und in dem wässerigen Auszug dieser Kohle das Chlor bestimmte; eine andere Portion derselben wurde nun nach der Verkohlung mit Salzsäure ausgezogen, die

(1) Pogg. Ann. LXXII, 113; Berl. Acad. Ber. 1847, 225; J. r. Chem. XLII, 139.

salzs. Lösung mit der Asche der Kohle vermischt, zur Trockne verdampft, auf die Verkohlungstemperatur erhitzt und im Rückstand das Chlor bestimmt. Die Differenz der auf Procente der organischen Substanz berechneten Chlormengen sollte derjenigen Menge von Kohlensäure äquivalent sein, aus welcher der Procentgehalt an Salzen fixer Basen mit organischen Säuren erschlossen werden könne. Substituirt man der Chlordifferenz das Aequivalent an Sauerstoff, so erhält man die Quantität der fixen Bestandtheile einer organischen Substanz. Spätere Erfahrungen (1) von Heintz lehrten aber, dafs der Kohlensäuregehalt, nach dieser Weise berechnet, stets ungenau ausfallen mufs, einerseits weil eine Auflösung von phosphors. Kalk in Salzsäure beim Eindampfen und Erhitzen eine beträchtliche Menge Chlor zurückhält, andrerseits weil das aus der kohlens. Magnesia der Asche entstandene Chlormagnesium beim Erhitzen unter Verlust an Chlor zerlegt wird. Man könnte nun die Kohlensäure aus derjenigen Quantität Basis berechnen, welche, nachdem man die gefundenen Basen an die gefundenen Säuren nach ihrer Sättigungscapacität vertheilt hat, unverbunden übrig bleibt; allein hierzu wäre erforderlich, wie auch Heintz erwähnt, dafs uns diese Sättigungscapacität oder die Form in welcher die Aschenbestandtheile in den organischen Substanzen enthalten sind, bekannt wäre, eine Kenntnifs, der wir durch die vorhandenen Untersuchungen zwar näher gerückt sind, die wir aber noch keineswegs erreicht haben. — Zur Bestimmung der Phosphorsäure fällt Heintz die essigs. Lösung der Asche mit salpeters. Bleioxyd; das niedergefallene phosphors. Bleioxyd-Chlorblei wird dann mit Schwefelsäure und Alkohol zerlegt, und aus dem Filtrat die Phosphorsäure mittelst Ammoniak und schwefels. Magnesia abgeschieden. Sein Verfahren zur Bestimmung der Alkalien wurde S. 961 beschrieben.

Analyse von Aschen.

Wackenroder (2) zieht die völlige Einäscherung in Tiegeln (welche bei schmelzbaren Aschen mit Kartoffel-

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 455. — (2) Arch. Pharm. [2] LIII, 1.

Analyse von Aschen.

stärke ausgefüttert sind) oder auch in Cylindern von Eisenblech, die mit einem Rohr versehen sind, vor, und macht auf sorgfältige Reinigung der Pflanzentheile von erdigen, oft im Innern derselben eingeschlossenen Substanzen aufmerksam. Er hält, nach vorläufigen Versuchen, einen Zusatz von essigs. (kohlens. oder ätzendem) Kalk für ein geeignetes Mittel, die Veraschung schmelzbarer, an Kieselsäure oder Phosphorsäure reicher Substanzen (des Bluts z. B.) zu erleichtern und die Bildung von Cyan- und Schwefelverbindungen zu verhindern. Die von ihm befolgte Methode der quantitativen Analyse ist nur anwendbar bei Aschen, die an und für sich reich sind an Kalk, kohlens. Kali und Chlorkalium, oder die durch obigen Zusatz in Kalkaschen verwandelt wurden. Die Untersuchung der Asche zerfällt in die Analyse des in Wasser löslichen und des darin unlöslichen Theils.

1. *In Wasser löslicher Theil.* — Enthält die Kalkasche kohlens. Kali, so findet sich im wässerigen Auszug (W. verwendet dazu 10 bis 20 Grm. Asche und das 4- bis 6fache Gewicht Wasser) alle Schwefelsäure und ein Theil der Phosphorsäure, dagegen nur Spuren von Kieselerde, Kalk und Magnesia. Der erdige Rückstand besteht aus dem Rest der Phosphorsäure, aus Kieselerde und Kohlensäure in Verbindung mit Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde, und aus Manganoxydoxydul. Ist die Asche frei von kohlens. Kali, so enthält der wässerige Auszug meist nur Chlorverbindungen und schwefels. Salze, aber keine phosphorsauren. Trübt sich der wässerige Auszug nach einiger Zeit, so filtrirt man den aus kohlens., phosphors. und kiesels. Kalk bestehenden Niederschlag ab, und fügt ihn dem erdigen Rückstand zu (1). Glüht man den Rückstand gelinde im verschlossenen Platintiegel und zieht sein Gewicht von dem der Asche ab, so erhält man eine

(1) Aus manchen Aschen (auch aus verkohltem Weinstein) nimmt Weingeist von 0,835 sp. Gew. etwas Aetzkali auf.

Controle für die Gesammtmenge der löslichen Aschensalze. — Der wässerige Auszug wird in 5, nach Erfordernifs ungleich grofse, Theile getheilt. In dem einen Theil bestimmt man die Kieselerde durch Ansäuern mit Salzsäure, Erwärmen, Versetzen mit Ammoniak und 24stündiges Stehenlassen. Die stets geringe Fällung von Kieselerde kann auch Spuren von phosphors. Erden enthalten. In dem zweiten ermittelt man Kalk und Magnesia, in dem dritten das Chlor (und Cyan) nach bekannten Methoden. Der vierte, etwas gröfsere Theil dient zur Bestimmung der Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kohlensäure. Er wird erhitzt, nach dem Erkalten mit Chlorbaryum völlig niedergeschlagen, der ausgewaschene schwefels., phosphors. und kohlens. Baryt nach gelindem Glühen gewogen. Nach seiner Behandlung mit Salzsäure bleibt schwefels. Baryt; aus dem Filtrat fällt Zusatz von Ammoniak phosphors. Baryt ($3 BaO, PO_5$) (1). Die Menge des kohlens. Baryts (und somit der Kohlensäure) ergiebt sich aus der Differenz. Den Kaligehalt ermittelt Wackenroder (Natron war nur einmal in Runkelrübenasche in äufserst geringer Menge, noch nicht $\frac{1}{100}$ des Kalis, nachzuweisen) entweder als saures weins. Kali, durch Fällung der hinreichend verdampften Lösung mit Weinsäure und Trocknen des niedergefallenen, mit wenig kaltem Wasser gewaschenen, 25 pC. Kali enthaltenden Weinsteins bei 100°, oder wie gewöhnlich als Platinchlorid-Chlorkalium, oder endlich, wenn Natron zugegen ist, durch indirecte Analyse als schwefels. Salz. Analyse von Aschen.

2. *In Wasser unlöslicher Theil.* — Der in Wasser unlösliche Antheil der Asche wird mit Salzsäure behandelt, die Kieselerde (nebst Kohle und Sand) abgeschieden, in dem Filtrat, wenn Schwefelsäure vorhanden ist, diese zuerst bestimmt, alsdann dasselbe (nach vorgängiger Abscheidung des überschüssigen Baryts mittelst Schwefelsäure) mit kohlens. Natron beinahe gesättigt und, nach Zusatz

(1) Vergl. jedoch S. 339.

Analyse von Aschen.

von essigs. Natron, gekocht, wo alles Eisenoxyd und alle Thonerde in der Form von phosphors. Salzen gefällt werden (1). Sie werden, nach dem Glühen und Wägen als Fe_2O_3, PO_5 und Al_2O_3, PO_5, in Salzsäure gelöst, mit überschüssiger concentrirter Natronlauge erwärmt und das abgeschiedene Eisenoxyd bestimmt; die alkalische Flüssigkeit liefert, mit Essigsäure angesäuert und gekocht, die phosphors. Thonerde, die mit wässerigem Weingeist gewaschen und als Al_2O_3, PO_5 gewogen wird (2). — Zur Bestimmung des Rests der Phosphorsäure versetzt Wackenroder die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Eisenchlorid von bekanntem, etwa $\frac{1}{15}$ bis $\frac{1}{10}$ der Asche betragendem Eisengehalt, dann mit einer hinreichenden Menge von essigs. Natron und kocht, wo alle Phosphorsäure in Verbindung mit dem Eisenoxyd niederfällt. Zieht man von dem Gewicht dieses Niederschlags das Eisenoxyd ab, dessen Menge bekannt ist, so erhält man das der Phosphorsäure (3). — Der Kalk und die Magnesia, die neben Mangan in der vom phosphors. Eisenoxyd abfiltrirten Flüs-

(1) Nach der Angabe von Wackenroder und Ludwig ist das unter diesen Umständen niederfallende phosphors. Eisenoxyd stets nach der Formel $Fe_2O_3, PO_5 + 4\,HO$, und die phosphors. Thonerde (geglüht) nach der entsprechenden Formel Al_2O_3, PO_5 zusammengesetzt. — (2) Zur Abscheidung der Phosphorsäure aus ihrer Verbindung mit Eisenoxyd und Thonerde zerlegt Wackenroder die salzs. Lösung des Niederschlags mit concentrirter Natronlauge in der Wärme, und vermischt das alkalische (alle Phosphorsäure und Thonerde enthaltende) Filtrat zuerst mit Chlorbaryum oder Barytwasser, so lange ein Niederschlag (von phosphors., kohlens. und schwefels. Baryt) entsteht, dann noch mit etwas Natronlauge, erhitzt zum Sieden und filtrirt. Aus dem Filtrat erhält man die Thonerde durch Fällung mit Salmiak oder durch Neutralisiren mit Schwefelsäure und Zusatz von kohlens. Ammoniak. Behandelt man den Barytniederschlag mit Salzsäure und versetzt das Filtrat mit Ammoniak, so fällt phosphors. Baryt ($3\,BaO$, PO_5) nieder (vergl. S. 339). Wackenroder bemerkt, dafs etwa $\frac{1}{15}$ der phosphors. Thonerde dem phosphors. Baryt beigemengt blieb, wenn Aetznatronlauge angewendet wurde, die nicht hinreichend concentrirt war. Hermann (J. pr. Chem. XL, 32) und Fresenius (S. 948) haben ähnliche Trennungsmethoden angegeben. — (3) In derselben Weise bestimmt Wackenroder auch die Arsensäure.

sigkeit enthalten sind, werden nach bekannten Methoden bestimmt; zur Ermittelung des Mangans fällt Wackenroder zuerst die heifse Flüssigkeit mit überschüssigem kohlens. Natron, glüht den Niederschlag gelinde, und behandelt ihn dann mit nur wenig überschüssiger, sehr verdünnter Salpetersäure, wo alles Mangan als Oxydoxydul ungelöst bleibt; das Filtrat enthält den Kalk und die Magnesia.

Analyse von Ackerboden.

H. Reinsch (1) hat eine »vereinfachte Methode um Ackererden und Bodenarten zu analysiren« mitgetheilt. Es möge genügen, wenn wir von diesem Verfahren erwähnen, dafs der Kaligehalt nach der Menge des Niederschlags geschätzt wird, welchen Weinsäure in der verdampften salzs. Lösung der Ackererde hervorbringt, nachdem vorher in derselben (eisenoxyd-, thonerde-, kalk- und magnesiahaltigen) Flüssigkeit durch metallisches Kupfer, nach dem Verfahren von Fuchs, das Eisenoxyd betimmt war.

Organ. Materie im Wasser.

Um in Flufs- oder Quellwasser einen Gehalt an aufgelösten organischen Materien nachzuweisen, erhitzt Dupasquier (2) etwa 25 bis 30 Grm. desselben mit soviel Goldchlorid, dafs die Flüssigkeit gelblich ist, zum Sieden. Enthält das Wasser nur die gewöhnliche Menge organischer Materie, so bleibt es auch bei längerem Kochen gelblich, ist aber eine abnorme Quantität derselben vorhanden, so wird es, durch Reduction des Golds, zuerst braun, dann violettblau.

Unterscheidung von Rohr- und Stärkezucker.

Guibourt (3) hat die bis jetzt gebräuchlichen chemischen Methoden zur Unterscheidung des Rohrzuckers vom Stärkezucker zusammengestellt. Diese Methoden haben in neuerer Zeit eine um so gröfsere Wichtigkeit erlangt, je häufiger Verfälschungen von Rohrzucker oder der daraus bereiteten Syrupe mit Stärkezucker oder Stärkezucker-

(1) Jahrb. pr. Pharm. XVII, 152. — (2) Compt. rend. XXIV, 626; J. pharm. [3] XIII, 164; Pharm. Centr. 1847, 447; 1848, 314. — (3) J. pharm. [3] XIII, 263.

Unterscheidung von Rohr- und Stärkezucker. syrup geworden sind. Es sind im Wesentlichen nur zwei; sie beruhen auf dem Verhalten der Zuckerarten gegen Kupferoxyd bei Gegenwart eines Alkalis, oder gegen ätzendes Alkali allein.

1. Rohrzucker bewirkt — bei gewöhnlicher Temperatur oder auch in der Siedhitze — die Reduction des Kupferoxyds bei Gegenwart von freiem Alkali gar nicht oder nur langsam, während Traubenzucker, nach einigen Stunden in der Kälte, sogleich in der Siedhitze eine Fällung von Kupferoxydul erzeugt (Trommer). Barreswil (1) hat darauf, mit Anwendung einer titrirten Probeflüssigkeit von weins. Kupferoxyd-Kali, die quantitative Ermittelung des Stärkezuckers gegründet.

2. Rohrzucker verbindet sich mit ätzenden Alkalien ohne merkliche Färbung, während Traubenzucker sich damit unter starker brauner Färbung zerlegt. Pésier, Kuhlmann, Chevallier und Mialhe haben dieses Verhalten zur Nachweisung, Péligot (2) auch zur quantitativen Ermittelung des Trauben- oder Fruchtzuckers in Anwendung gebracht. Dem Honig beigemischten Stärkezucker erkennt man, nach Guibourt, aufser an der physikalischen Beschaffenheit, an dem Gehalt an schwefels. Kalk, der den mittelst Schwefelsäure bereiteten Stärkezucker stets begleitet. Unverfälschter Honig ist frei von Kalksalzen, wird er aber durch Papier filtrirt, das nicht mit Salzsäure ausgewaschen war, so nimmt er daraus Spuren von Kalk auf; man mufs sich defshalb an die Reaction auf Schwefelsäure halten. Honig, welchem ¼ oder ⅛ Stärkezucker beigemischt ist, giebt eine starke Trübung mit Barytsalzen. Dem Stärkezucker noch beigemengtes Dextrin wird, neben dem Gyps, durch einen Zusatz von starkem Alkohol ausgefällt.

(1) J. pharm. [3] VI, 301; Berzelius' Jahresber. XXV, 556. — (2) Compt. rend. XXII, 936; Berzelius' Jahresber. XXVII, 388.

Unterscheidung von Rohr- u. Traubenzucker.

Reich (1) hat in dem Verhalten des Rohr- und des Traubenzuckers gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Chromsäure und gegen salpeters. Kobaltoxydul und Kali einige weitere chemische Unterscheidungsmittel dieser Zuckerarten gefunden. Traubenzucker bildet mit concentrirter Schwefelsäure die Péligot'sche Zuckerschwefelsäure, welche Barytsalze nicht fällt, während Rohrzucker, Rohrzuckersyrup oder unkrystallisirbarer Zucker von concentrirter Schwefelsäure ohne Bildung von Zuckerschwefelsäure zerstört werden. Zur Nachweisung von Traubenzucker im Rohrzucker vermischt man den im Wasserbade soviel als möglich eingedickten Syrup nach und nach, unter Vermeidung zu starker Erhitzung, mit concentrirter Schwefelsäure in geringem Ueberschufs, verdünnt nach einer halben Stunde mit 20 Th. Wasser, und sättigt mit kohlens. Baryt. Erzeugt die nun filtrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure eine Fällung von schwefels. Baryt, so war aus Traubenzucker entstandener zuckerschwefels. Baryt vorhanden. Herzog (2) fand, auch bei Anwendung von reinstem Rohrzucker, stets einen Barytgehalt in der vom schwefels. und überschüssigen kohlens. Baryt abfiltrirten Flüssigkeit, in Folge der Bildung von ameisen- und essigs. Baryt, was also diese Methode so unzuverlässig als die bis jetzt üblichen macht. — Die Anwendung des zweifach-chroms. Kalis bietet dagegen — auch nach Herzog's Versuchen — mehr Sicherheit. Erhitzt man Rohrzuckersyrup mit einer heifs gesättigten Lösung dieses Salzes bis zum Sieden, so entsteht eine grüne Flüssigkeit unter energischer Oxydation des Zuckers. Traubenzucker oder Traubenzuckersyrup werden unter denselben Verhältnissen nicht verändert. Ist Rohrzuckersyrup mit $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ oder nur $\frac{1}{8}$ Traubenzuckersyrup gemischt, so verhindert letzterer die Reaction und die Farbenänderung tritt nicht ein; auch bei noch geringerem

(1) Arch. Pharm. [2] L, 293; J. pr. Chem. XLIII, 70; Repert. Pharm. [3] XLVIII, 122; Pharm. Centr. 1847, 670; J. pharm. [3] XIV, 79. — (2) Arch. Pharm. [2] L, 299.

Gehalt tritt niemals die schön- dunkelgrüne, sondern eine bräunlich-gelbe oder bräunlich-grüne Färbung ein. — Erhitzt man, nach Reich, eine concentrirte Lösung von reinem Rohrzucker mit etwas geschmolzenem Aetzkali zum Sieden und setzt salpeters. Kobaltoxydul zu, so erhält man einen blauen Niederschlag, während Traubenzucker unter denselben Verhältnissen, auch wenn er dem Rohrzucker beigemischt ist, die Fällung des Kobaltsalzes im verdünnten Zustande verhindert oder bei concentrirten Lösungen die Bildung eines schmutzigbraunen Niederschlags bedingt. Reich hält diefs für ein sicheres Mittel, dem Rohrzucker beigemischten Traubenzucker zu erkennen. Herzog beobachtete, dafs Harnzucker und Milchzucker sich wie Traubenzucker, Mannit dagegen wie Rohrzucker gegen ätzendes Kali und salpeters. Kobaltoxydul verhalten.

Essigsäure. Riegel (1) glaubt an die Stelle der bekannten Methoden zur Bestimmung des Säuregehalts des Essigs eine genauere zu setzen, wenn er die Gewichtszunahme ermittelt, welche der Essig nach der Neutralisation mit Barythydrat und Abfiltriren der dabei sich bildenden unlöslichen Barytverbindungen, erfährt. Das Mehrgewicht des auf das ursprüngliche Volum gebrachten Essigs betrachtet er als Baryt und berechnet daraus die demselben entsprechende Essigsäure, ohne Rücksicht auf die in unlöslicher Verbindung mit dem Baryt abfiltrirten Materien, die in dem ursprünglichen Essig ebenfalls mitgewogen waren.

Milchsäure. Strecker (2) hat nachgewiesen, dafs das von Pelouze (3) beschriebene und von ihm sowie von Boussingault (4) und Gobley (5) als characteristisches Kennzeichen der Milchsäure benutzte Verhalten des milchs. Kupferoxyds gegen überschüssigen Kalk auf einer Täuschung beruhe, und demnach nicht zur sicheren Erkennung dieser Säure

(1) Arch. Pharm. [2] LV, 167. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXI, 316; Pharm. Centr. 1847, 350. — (3) Ann. ch. phys. [3] XII, 267; Ann. Ch. Pharm. LIII, 124. — (4) Ann. ch. phys. [3] XV, 97. — (5) Berzelius' Jahresber. XXVI, 917.

angewendet werden könne. Er zeigte, dafs Milchsäure die vollständige Fällung des Kupferoxyds durch Kalkmilch wohl erschwert, aber nicht hindert, dafs auch bei Gegenwart von essigsauren, citronsauren, äpfelsauren und weinsauren Salzen dieses Oxyd durch Kalkmilch völlig abgeschieden wird, und dafs andrerseits etwas Kupfer in Auflösung bleibt, wenn Leim, Glycocoll, unreiner milchs. Kalk, Salmiak, Rohrzucker, Traubenzucker, mit Kali gekochter Leim, Fibrin, Albumin oder Casein vorhanden sind.

Blausäure.

Das Verhalten der höheren Schwefelungsstufen des Ammoniums zu Blausäure giebt, nach Liebig (1), ein empfindliches Reagens für diese Säure ab. Ein paar Tropfen einer Blausäure, die mit soviel Wasser verdünnt ist, dafs sie mit Eisensalzen keine sichere Reaction durch Berlinerblaubildung mehr giebt, mit einem Tropfen Schwefelammonium auf einem Uhrglase so lange erwärmt, bis die Mischung farblos ist, liefert eine schwefelcyanammoniumhaltige Flüssigkeit, die mit Eisenoxydsalzen eine sehr starke blutrothe Färbung und mit Kupferoxydsalzen bei Gegenwart von schwefliger Säure einen weifsen Niederschlag von Schwefelkupfercyanür giebt.

A. Taylor (2) hat diese Methode auf ihre Empfindlichkeit geprüft und gefunden, dafs man damit in einer sehr verdünnten Flüssigkeit noch $\frac{1}{3920}$ Gran wasserfreie Blausäure deutlich nachweisen könne, während $\frac{1}{780}$ Gran durch Berlinerblaubildung nicht mehr entdeckbar ist. Er schlägt vor, die blausäurehaltige Flüssigkeit in ein Uhrglas zu bringen und ein anderes darüber zu decken, das mit einem Tropfen Schwefelammonium befeuchtet ist. Nach einigen Minuten erwärmt man das obere Uhrglas gelinde, bis das Schwefelammonium eingetrocknet ist, und setzt Eisenchlorid zum trocknen Rückstand. Taylor wies so noch $\frac{1}{16}$ Gran wasserfreier Blausäure in einem in Fäulnifs

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 127; Phil. Mag. [3] XXXI, 140. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 263.

übergegangenen Mageninhalt nach, bei welchem des Schwefelwasserstoffgehalts wegen die von ihm früher beschriebene, in ähnlicher Weise anzustellende Reaction mit salpeters. Silberoxyd nicht anwendbar war (1).

Schwefels. Cinchonin in schwefels. Chinin.

Das zur Verfälschung des schwefels. Chinins dienende Cinchoninsalz wird in der Regel in die Mitte der Flaschen, die das erstere enthalten, gebracht. Henry (2) schreibt zu seiner Nachweisung vor, 20 bis 30 Grm. des verdächtigen Salzes in schwach angesäuertem Wasser zu lösen, die Auflösung in überschüssige Natronlauge zu gießsen und den gewaschenen Niederschlag in Essigsäure zu lösen. Man läfst durch wiederholtes Verdampfen das essigs. Chinin auskrystallisiren, zersetzt die Mutterlauge von Neuem mit ätzendem Natron, behandelt den Niederschlag zuerst mit Aether, dann wiederholt mit heifsem Alkohol, welcher nach dem Verdampfen das Cinchonin krystallisirt zurückläfst. — Ist dem Chininsalz krystallisirtes Cinchonin beigemischt, so ist das Gemenge nicht in 10 Th. heifsem Wasser löslich.

Strychnin.

E. Marchand (3) hält die von ihm 1843 angegebene Methode zur Erkennung des Strychnins (4) — wonach dasselbe beim Zusammenreiben mit Bleihyperoxyd und concentrirter, 1 pC. Salpetersäure enthaltender Schwefelsäure zuerst blau, dann violett, roth und endlich zeisiggelb wird — stets noch für die zuverlässigste, da beim Weg-

(1) Reinach hat unter Will's Leitung einige Versuche angestellt, welche die Empfindlichkeit obiger Reaction ebenfalls darthun. Ein Kaninchen wurde in der Art durch Blausäure getödtet, dafs es den Dampf derselben einathmen mufste. In dem Blut, dem Gehirn und dem Harn war, nach der Destillation dieser Materien mit etwas Weinsäure, mittelst Schwefelammonium und Eisenchlorid die Gegenwart von Blausäure leicht nachzuweisen, während die gewöhnliche Reaction durch Berlinerblaubildung kein Resultat gab. Der Mageninhalt war frei von Blausäure. — (2) J. chim. méd. [3] IV, 258; J. pharm. [3] XIII, 107; J. pr. Chem. XLIV, 249. — (3) J. pharm. [3] XIII, 251; J. pr. Chem. XLIV, 185; Pharm. Centr. 1849, 29; Chem. Gaz. 1848, 187. — (4) J. pharm. [3] IV, 200; Berzelius' Jahresber. XXIV, 400.

lassen der Salpetersäure oder bei Anwendung von Braunstein oder saurem chroms. Kali statt des Bleihyperoxyds die characteristische Aufeinanderfolge des Farbenwechsels nicht stattfinde.

Ueber quantitative Bestimmung des Nicotins im Tabak vergl. S. 612, und über mikroscopische Unterscheidung mehrerer organischen Basen S. 667.

Bestimmung des Harnstoffs.

Harnstoff zerfällt, in wässeriger Lösung, sehr leicht in kohlens. Ammoniak, wenn man ihn in hermetisch verschlossenen Gefäfsen über 100° erhitzt. Bei 120° geschieht die Umwandlung nur langsam, bei 220 bis 240° ist sie aber schon in 3 bis 4 Stunden vollständig. Geschieht das Erhitzen solcher Flüssigkeiten bei Gegenwart einer ammoniakalischen Chlorbaryumlösung, so erhält man eine dem Harnstoffgehalt entsprechende Menge von kohlens. Baryt. Auf dieses Verhalten gründet Bunsen (1) folgende sehr einfache, genaue und expeditive Methode zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs im Harn. — Man wägt in einer trocknen oder mit der zu wägenden Flüssigkeit ausgespülten Digerirflasche, deren Rand mit etwas Fett bestrichen ist, gegen 50 bis 60 Grm. Harn ab, giefst den gröfsten Theil davon in eine andere trockne Digerirflasche, und bestimmt das Gewicht der abgegossenen Menge A durch Zurückwiegen des theilweise entleerten Gefäfses. Der auf diese Art abgewogene Harn wird mit einer möglichst concentrirten Chlorbaryumlösung, welche etwas freies Ammoniak enthält, gefällt, und das Gewicht der zugesetzten Barytlösung B in derselben Weise bestimmt. Sobald sich der Niederschlag nach dem Schütteln der verkorkten Flasche abgesetzt hat, bringt man die darüber stehende Flüssigkeit auf ein gewogenes, nicht benetztes Filter, und läfst durch einen langhalsigen, unten zu einer Spitze ausgezogenen Glastrichter 25 bis 30 Grm. davon in eine starke, unten

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 375; Pharm. Centr. 1848, 417; J. pharm. [3] XVI, 151.

Bestimmung des Harnstoffs.

zugeschmolzene tarirte Glasröhre fliefsen, welche gegen 3 Grm. festes, chemisch reines Chlorbaryum enthält und deren Wände oberhalb des Niveau's der eingefüllten Flüssigkeit man mittelst des langhalsigen Trichters sorgfältig vor einer Benetzung bewahrt. Ist das Gewicht der einfiltrirten Flüssigkeit C durch eine abermalige Wägung der Röhre bestimmt, so schmilzt man dieselbe 1 bis 1¼ Zoll oberhalb der Flüssigkeit zu, indem man Sorge trägt, das Glas während des Ausziehens gehörig zu verdicken. Der Barytniederschlag wird inzwischen vollständig auf das gewogene Filtrum gebracht, ausgewaschen und dessen Gewicht b bestimmt. Die zur Metamorphose des Harnstoffs erforderliche Erhitzung dieser hermetisch verschlossenen Röhren geschieht am besten in einem kupfernen, durch eine Lampe erhitzten Oelbade, durch welches, zur Aufnahme der zugeschmolzenen Glasröhren, an einem Ende verschlossene Kupferröhren laufen. Wendet man Glasröhren von 2,5 Mm. dickem Glase an, deren innerer Durchmesser 15 Mm. nicht übersteigt, so hat man bei einer Temperatur von 220 bis 240° keine Explosion zu befürchten, welche ohnehin völlig gefahrlos sein würde, wenn man die Röhrenmündungen oder die Thüre des Oelbades von dem Beobachter abkehrt. Nach 3- bis 4stündigem Erhitzen läfst man das Oelbad erkalten, schneidet die Glasröhren durch einen Feilstrich ein und sprengt sie mittelst einer Sprengkohle ab, um die ausgeschiedenen Krystalle des kohlens. Baryts auf ein kleines Filter zu sammeln und nach dem Auswaschen mit kohlensäurefreiem Wasser deren Gewicht K zu bestimmen. Substituirt man die Werthe der gefundenen Gewichte A, B, C, b, K in die Formel $H = \frac{30,41\,K\,(A + B - b)}{AC}$, so giebt H den Harnstoffgehalt des Harns in Procenten.

Bunsen hat sich durch zahlreiche und mit aller Umsicht angestellte Versuche überzeugt, dafs alle normalen Harnbestandtheile, die sogenannten Extractivstoffe des Harns,

Hippursäure, Benzoësäure und Harnsäure auf das Resultat der Harnstoffbestimmung ohne allen Einflufs sind. Harnsäure erleidet zwar, unter ähnlichen Verhältnissen wie der Harnstoff, eine Metamorphose, unter deren Producten kohlens. Ammoniak auftritt, dieselbe wird aber durch Chlorbaryum bei Gegenwart von Ammoniak so vollständig niedergeschlagen, dafs ihre Gegenwart das Resultat nicht trübt. Bunsen überzeugte sich ferner, dafs auch andere leicht zersetzbare thierische Stoffe, wie Milch, Eiweifs, Blutkuchen, Muskelfaser, Sehnen, Fett, Speichel, Nasenschleim, sowie Harnzucker, Kochsalz, schwefels. Natron und phosphors. Ammoniak keinen störenden Einflufs auf die Bestimmung des Harnstoffs ausüben. Die einzige unvermeidliche Fehlerquelle liegt in dem Gehalt des Harns an Kreatin. Dasselbe zerfällt, wie sich Bunsen ebenfalls durch einen Versuch überzeugte, in Sarkosinsalmiak und in kohlens. Baryt. Allein der Kreatingehalt des Harns ist so unbedeutend, dafs der dadurch veranlafste Fehler um so mehr jedes Gewicht verliert, als derselbe den durch die Löslichkeit des kohlens. Baryts bedingten Fehlern entgegenwirkt.

Bestimmung des Harnstoffs.

Heintz hat nachgewiesen (1), dafs der Kreatingehalt des Harns, bei der Bestimmung des Harnstoffs nach der von ihm früher (2) beschriebenen Methode — die mit der von Ragsky (3) angegebenen im Wesentlichen übereinstimmt — keinen beachtenswerthen Fehler bedingt; seine Versuche ergaben höchstens $\frac{2}{10000}$ Harnstoff mehr.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Millon (4) läfst sich der Harnstoff mit grofser Genauigkeit durch Wägung der in einem Kaliapparate aufzufangenden Kohlensäure bestimmen, welche sich entwickelt, wenn in Salpetersäure gelöstes salpetrigs. Quecksilberoxydul auf den Harn einwirkt, wodurch der Harnstoff in Kohlensäure und

(1) J. pr. Chem. XLII, 401. — (2) Pogg. Ann. LXVI, 114. — (3) Ann. Ch. Pharm. LVI, 29; Berzelius' Jahresber. XXVI, 858. — (4) Compt. rend. XXVI, 119; Pharm. Centr. 1848, 189.

Stickstoff zerfällt, während die etwaigen anderen Bestandtheile des Harns dadurch nicht zersetzt werden. Multiplicirt man das Gewicht der Kohlensäure mit 1,371, so erhält man das des Harnstoffs. Millon verspricht die ausführlichere Beschreibung seines Verfahrens. (Ueber von Millon ausgeführte Bestimmungen des Harnstoffs vergl. S. 925).

Harnsäure. Heintz (1) hat durch Versuche ermittelt, dafs sowohl im normalen Harn als bei Anwesenheit von Traubenzucker, Eiweifs oder löslichen Blutbestandtheilen im Harn die Harnsäure einfach durch Ausfällung mittelst einer Säure bestimmt werden kann. Ist Eiweifs zugegen, so nimmt man Essig- oder Phosphorsäure, in allen übrigen Fällen erfüllt Salzsäure vollkommen diesen Zweck. Der Verlust, der durch die nicht vollkommene Unlöslichkeit der Harnsäure bedingt ist, beträgt etwa 0,09 pM. des angewendeten Harns; er wird durch Anwesenheit von Traubenzucker, Eiweifs oder löslichen Blutbestandtheilen nicht vergröfsert, wohl aber in allen diesen Fällen durch einen mit niederfallenden färbenden Stoff compensirt. Im Harn vorhandene Galle kann einen gröfseren, jedoch nie 0,25 pM. des Harns übersteigenden Harnsäureverlust bedingen.

alle. Heintz (2) macht ferner darauf aufmerksam, dafs die durch Salpetersäure hervorgerufene (bisweilen aber ausbleibende) Farbenänderung gallehaltiger Flüssigkeiten (zuerst grün, dann blau, violett, roth und endlich gelb) nur durch den von Berzelius (3) Cholepyrrhin genannten Farbstoff und nicht von den wesentlichen Gallenbestandtheilen veranlafst werde, also auch nur als Kennzeichen der Gegenwart dieses Körpers benützt werden könne.

Chloroform. Seine Ausrittelung im Blut. Das Chloroform zerfällt in der Glühhitze in Kohle, Chlorwasserstoff und Chlor. Auf diesem Verhalten beruht eine von Ragsky (4) beschriebene Methode der Nach-

(1) Pogg. Ann. LXX, 122; J. pr. Chem. XL, 319. — (2) Pogg. Ann. LXX, 136. — (3) Berzelius' Jahresber. XXII, 562. — (4) Aus den Ber. über Mitth. von Freunden der Naturwissensch. in Wien III, 482 in J. pr. Chem. XLVI, 170; Arch. Pharm. [2] LVI, 74; Pharm. Centr. 1849, 220.

weisung dieses Körpers im Blut. Man bringt, sogleich nach seiner Entleerung aus dem Organismus, mindestens eine Unze des Bluts in eine Flasche, die durch einen Kork mit einer knieförmig gebogenen, am horizontalen Arme etwas dünner ausgezogenen Röhre verbunden ist. In das Ende des Rohrs bringt man einen mit Jodkaliumkleister bestrichenen Papierstreifen, erhitzt dasselbe am ausgezogenen Theile zum Glühen, und erwärmt die Flasche im Wasserbade. Das verdampfende Chloroform wird an der glühenden Stelle zersetzt, und das freigewordene Chlor bläut den Papierstreifen. Ragsky hat in dieser Art noch $\frac{1}{100000}$ Chloroform im Blute deutlich nachgewiesen.

Nach Piria (1) löst sich das Gewebe von Flachs oder Hanf in concentrirter Schwefelsäure auf, während das Fibrin eines darauf haftenden Blutfleckens nicht verändert wird, sondern nur eine Art Netz erzeugt, an welchem man die Eindrücke des Gewebes, auf dem der Blutflecken war, erkennt. Erkennung von Blutflecken.

Chatin und Bouvier (2) schlagen vor, da das Fibrin in dem menschlichen Blute öfters nur schwierig abzuscheiden ist, demselben eine gewisse Portion Blut eines gröſseren Säugethiers, in welchem man den Fibringehalt durch einen zweiten Versuch ermittelt, zuzusetzen, wo alsdann die Fibrinabsonderung durch Schlagen vollständiger gelinge. Fibrin.

Anhang zur analytischen Chemie.

Nach R. A. Smith (3) enthält das in Städten fallende Regenwasser organische Materie, gewöhnlich (in Manchester?) über 0,001 Procent. Regenwasser, nach 30stündigem Regen aufgefangen, gab ihm 0,0027 Procent Chlor und 0,00343 Schwefelsäure. Er fand das Regenwasser oft alkalisch, wie er glaubt von kohlens. Ammoniak; die Luft oft sauer. — Regenwasser.

(1) J. chim. méd. [3] IV, 163. — (2) J. chim. méd. [3] IV, 145. — (3) Phil. Mag. [3] XXX, 478; Chem. Soc. Mem. III, 311.

Wasser von Torfboden enthalte eine Substanz, welche bei dem Verbrennen nach Torf rieche; der Flufs Dee bei Chester enthalte in der Gallone 25 Grains solcher organischen Materie. Flufswasser in der Nähe einer Stadt hingegen gebe einen Rückstand, welcher bei dem Verbrennen den Geruch sich zersetzender Proteïnverbindungen hervorbringe. In Brunnenwasser zu Manchester fand er bis zu 14 Grains organische Materie und Ammoniaksalze, und bis zu 70 Grains salpeters. Salze auf die Gallone Wasser.

Brunnen- und Flufswasser. Deutsche und dänische.

Ragsky hat das Wasser zweier artesischer Brunnen in *Wien* untersucht, *A* (1) eines nächst der Mariahilfer Linie und *B* (2) des auf dem Bahnhof der Wien-Raaber Eisenbahn. Unter *C* geben wir einen Auszug aus Johnstrug's (3) Untersuchung *Kopenhagener* Brunnenwasser. Bei A ist der Gehalt in Wiener Granen für 16 Unzen Wasser angegeben, bei B und C ist er auf 10000 Theile Wasser bezogen.

	A	B	C
Kohlens. Kalk	2,800	0,0078	2,68 bis 5,13
„ Magnesia	0,694	0,0043	0,19 „ 0,61
„ Natron	—	0,6387	—
„ Eisenoxydul	0,010	0,0010	—
Chlorkalium	—	—	0,51 „ 7,21 (Chlorkalium und Chlornatrium zusammen)
Chlornatrium	—	0,2893	
Chlorcalcium	0,099	—	—
Chlormagnesium	1,553	—	0,26 „ 0,75
Schwefels. Kali	—	—	0 „ 0,75
„ Kalk	1,979	—	0,09 „ 0,88
„ Magnesia	—	—	0 „ 0,75
Salpeters. Natron mit etwas Kali	0,977	—	—
„ Magnesia	1,155	—	—
Phosphorsaurer Kalk	—	—	0,07 „ 0,39
Kieselerde	0,132	0,0122	0,18 „ 0,31
Verlust und organische Substanzen	0,146	0,0237	—
Flüchtige Verbindungen	—	—	0 „ 0,60
Freie Kohlensäure	2,18	—	—

(1) Berichte von Freunden der Naturwissensch. in Wien III, 90; J. pr. Chem. XLVI, 220. — (2) Berichte von Freunden der Naturwissensch. in Wien II, 121. — (3) Aus Arch. for Ph. og techn. Ch. in Jahrb. pr. Pharm. XVII, 286.

Brunnen- und Fluſswasser. Niederländische.

Müller (1) hat das Wasser der *Maas* und verschiedener Brunnen in *Rotterdam*, auch das *Nordseewasser* bei Scheveningen und das Wasser des *Rheins* bei Emmerich untersucht. Er giebt den Gehalt an festen Bestandtheilen für 2 Civilpfund Wasser, ohne zu sagen, welches Civilpfund gemeint ist und in welcher Gewichtseinheit jener Gehalt ausgedrückt ist. Wir übergehen defshalb die specielleren Resultate. — Kane's Analysen des *Lys- u. a. Wassers* sind im Bericht über technische Chemie (bei Flachscultur) mitgetheilt.

Französische.

Boutron-Charlard und O. Henry (2) haben untersucht die Zusammensetzung der Wasser, welche die öffentlichen Springbrunnen zu Paris speisen : des Wassers der *Seine*, und zwar Proben geschöpft am Pont d'Ivry (A), am Pont Notre-Dame (B), an der Pompe du Gros-Caillou (C) und an der Pompe de Chaillot (D), des Wassers der *Marne* (E), des von *Arcueil* zugeleiteten Wassers (F; über die Zusammensetzung des Absatzes daraus vergl. S. 1012), das Wasser des artesischen Brunnen zu *Grenelle* (G), und das Wasser des Canal de l'Ourcq (H). Folgende Zusammenstellung giebt an, wie viel Gramme fester Bestandtheile und wieviel Liter Gas in 1 Liter Wasser enthalten sind.

	A	B	C	D	E	F	G	H
2fach-kohlens. Kalk	0,132	0,174	0,229	0,230	0,301	0,158	0,0292	0,158
„ „ Magnesia	0,060	0,062	0,075	0,076	0,120	0,060	0,0092	0,075
„ „ Kali	—	—	—	—	—	Spur	0,0100	—
Schwefels. Kalk	0,020	0,039	0,040	0,040	0,022	0,138	—	0,080
„ Magnesia }	0,010	0,017	0,027	0,030	0,018	0,072	—	0,095
„ Natron }							0,0320	
„ Kali	—	—	—	—	—	—		—
Chlorcalcium }								
Chlormagnesium }	0,010	0,025	0,032	0,032	0,020	0,081	—	0,113
Chlornatrium }							0,0570	
Chlorkalium								—
Kalisalze	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—	—	—
Salpeters. Alkali	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	—	Spur
Kieselerde }							0,0100	
Thonerde }	0,008	0,014	0,023	0,024	0,030	0,018	0,0020	0,069
Eisenoxyd }								
Organische Materie	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Gesammtgewicht d. fest. Bestandtheile	0,240	0,331	0,426	0,432	0,511	0,527	0,1494	0,590
Atmosphär. Luft	0,003	0,003	0,004	0,003	Spur	0,004	—	—
Freie Kohlensäure	0,018	0,014	0,014	0,018	0,013	0,070	—	—

(1) Arch. Pharm. [2] XLIX, 10. — (2) J. pharm. [3] XIV, 161.

Brunnen- und Flusswasser. Französische.

Deville (1) hat die Zusammensetzung folgender Wasser untersucht : der *Garonne* bei Toulouse (A), der *Seine* bei Bercy (B), des *Rheins* bei Strafsburg (C), der *Loire* bei Orleans (D), der *Rhone* bei Genf (E), des *Doubs* bei Rivotte (F), der Quellwasser von Mouillère (G), Billecul (H), Arcier (I) und Bregille (K) bei *Besançon*, von Suzon (L) bei *Dijon* und von *Arcueil* (M) bei Paris; der Brunnen in der Grand' Rue (N), der Rue de la Préfecture (O) und an der Faculté des Sciences (P) zu *Besançon*. Er bestimmte aufser der Zusammensetzung jedes Wassers im Ganzen auch das des Niederschlags nach einstündigem Kochen, des unlöslichen und des löslichen Theils des Verdampfungsrückstands. Wir geben hier seine Resultate über die Zusammensetzung jedes Wassers im Ganzen; die Zahlen der folgenden Zusammenstellung geben den Gehalt von 10 Liter Wasser an festen Bestandtheilen in Milligrammen, an freien Gasen (diese trocken, bei 0° und unter 760^{mm} Druck gedacht) in Cubikcentimetern. Dasselbe gilt für Grange's Analyse des Wassers der *Isère* bei Grenoble (Q) (2). Grange (3) hat aufserdem das Wasser mehrerer Bäche des Isère-Thals, welche über verschieden zusammengesetzten Boden fliefsen, an mehreren Stellen ihres Laufs untersucht, und Folgerungen gezogen in Hinsicht auf die Abhängigkeit des Gehalts an festen Bestandtheilen von der geologischen Beschaffenheit des Bodens, und in Hinsicht auf den Gehalt des Trinkwassers an Magnesiasalzen als Ursachen des Vorkommens von Kropf, Rhachitismus u. s. w.; bezüglich der Einzelheiten müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 32; im Ausz. Arch. Pharm. [2] LV, 301. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 496. — (3) Vollständig Ann. ch. phys. [3] XXIV, 464. Die Folgerungen auch Compt. rend. XXVII, 358; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 903.

Brunnen- und Flufswasser. Französische.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Kieselerde	401	244	488	406	238	159	250	246
Thonerde	—	5	25	71	39	21	43	43
Eisenoxyd	31	25	58	55	—	30	—	—
Kohlens. Kalk	645	1655	1356	481	789	1910	2573	2561
„ Magnesia	34	27	50	61	49	23	—	46
„ Manganoxydul	30	—	—	—	—	—	—	—
Schwefels. Kalk	—	269	147	—	466	—	51	100
„ Magnesia	—	—	—	—	63	—	—	—
Chlorcalcium	—	—	—	—	—	—	7	71
Chlormagnesium	—	—	—	—	—	5	20	40
Chlornatrium	32	123	20	48	17	23	—	—
1½fach kohlens. Natron	65	—	—	—	—	—	—	—
1fach kohlens. Natron	—	—	—	146	—	—	—	—
Schwefels. Natron	53	—	135	34	74	51	—	—
„ Kali	76	50	—	—	—	—	—	—
Salpeters. Kali	—	—	38	—	40	41	23	44
„ Natron	—	94	—	—	45	39	118	156
„ Magnesia	—	52	—	—	—	—	—	—
Kiesels. Kali	—	—	—	44	—	—	—	—
Gesammtgewicht der festen Bestandtheile	1367	2544	2317	1346	1820	2302	3085	3307
Freie Kohlensäure	170	162	76	18	79	178	390	267
„ Stickstoff	79	120	159 }	202 (Stickstoff und Sauerstoff zusammen)	184	182	154	101
„ Sauerstoff	157	39	74 }		84	95	64	49

	I	K	L	M	N	O	P	Q
Kieselerde	390	348	152	306	314	297	551	37
Thonerde	90	65	10	53	94	62	39	35
Kohlens. Kalk	2139	2079	2300	1990	2156	2017	2331	1037
„ Magnesia	78	43	38	82	85	207	76	25
Schwefels. Kalk	—	74	—	1638	802	663	2660	208
„ Magnesia	—	—	—	—	—	—	—	302
Chlorcalcium	—	11	—	—	—	238	199	—
Chlormagnesium	—	27	—	166	72	255	615	7
Chlornatrium	20	—	32	376	557	15	—	36
1fach kohlens. Natron	69	—	21	—	—	—	—	—
Schwefels. Natron	45	—	27	54	—	—	—	90 (Schwefels. Natron und Kali zusammen)
„ Kali	—	—	—	201	57	—	—	
Salpeters. Kali	Spur	23	27	—	899	786	535	—
„ Natron	—	48	—	—	304	870	1229	—
„ Magnesia	—	—	—	570	—	—	—	—
„ Kalk	—	81	—	—	—	—	381	—
Gesammtgewicht der festen Bestandtheile	2831	2799	2607	5436	5340	5410	8616	1876
Freie Kohlensäure	208	226	237	256	202	263	350	110
„ Stickstoff	153	142	167	127	171	157	202 }	30 (Stickstoff und Sauerstoff zusammen)
„ Sauerstoff	59	72	75	50	43	41	44 }	

Brunnen- und Flusswasser. Englische.

Clark (1) hat das Wasser der *Themse* bei Twickenham (A) untersucht; Abel und Rowney (2), das in einem artesischen Brunnen, Trafalgar Square zu *London*, aus 400 Fuſs Tiefe aufsteigende, sehr weiche Wasser (B). In der folgenden Zusammenstellung ist für diese Arten Wasser angegeben, wie viele Gramme fester Bestandtheile und wie viele Cubikcentimeter freier Kohlensäure in 10000 Grammen Wasser enthalten sind; für Giles' (3) Analyse eines Brunnenwassers von *Wolverton* (C), und Th. J. Herapath's (4) Analyse des Wassers des Flusses *Exe*, bei Exeter geschöpft, (D) hingegen, wie viel Grains in 1 Gallone (dem Räume von 70000 Grains Wasser) enthalten sind. (Bezüglich einer Angabe von Smith über die *Manchester*-Brunnenwasser vergl. S. 994).

	A	B	C	D
Spec. Gewicht	1,0003	1,00009	1,00067	—
Schwefels. Magnesia	—	—	—	0,160
„ Kali	0,09542	1,95300	—	—
„ Natron	0,28573	1,24990	14,324	0,080
„ Kalk	0,06439	—	—	3,040
Chlormagnesium	—	—	—	0,640
Chlorcalcium	0,25003	—	—	Spur
Chlornatrium	—	2,86550	6,003	4,240
Kohlens. Kalk	1,82278	0,46500	10,960	0,896
„ Magnesia	0,14673	0,32200	2,319	0,064
„ Natron	—	2,57840	6,576	—
Salpeters. Kalk	—	—	—	0,160
Phosphorsäure	Spur	—	—	—
Phosphors. Natron	—	0,04160	—	—
„ Kalk	—	0,00486	—	Spur
„ Eisen	—	—	0,540	—
Quellsaure Magnesia	—	—	—	Spur
Quellsäure	—	0,01960	—	—
Quellsatzsäure	—	0,01410	—	—
Organische Materie	0,49717	0,09600	2,850	1,600
Eisenoxyd	Spur	—	—	—
Thonerde	Spur	—	0,260	—
Kieselerde	0,03902	0,13100	0,200	Spur
Verlust	0,01158	0,17404	—	—
Summe der festen Bestandtheile	3,21285	9,91500	44,032	10,880
Freie Kohlensäure	51,34	303,9	—	—

(1) Chem. Soc. Qu. J. I, 155; Pharm. Centr. 1848, 650. — (2) Chem. Soc. Qu. J. I, 97. — (3) Pharm. J. Trans. VIII, 75. — (4) Chem. Gaz. 1848, 429.

Brunnen- und Flufswasser. Nordamerikanische.

Bull (1) untersuchte das sehr harte Wasser verschiedener Brunnen (A bis E) zu *Hartford* in Connecticut in Nordamerika, und fand in 10000 Gewichtstheilen Wasser :

<table>
<tr><th></th><th>A</th><th>B</th><th>C</th><th>D</th><th>E</th></tr>
<tr><td>Spec. Gewicht. . . . . . .</td><td>1,0008</td><td>1,0004</td><td>1,0001</td><td>1,0008</td><td>1,0011</td></tr>
<tr><td>Schwefelsauren Kalk . . . .</td><td>0,69</td><td>0,61</td><td>0,30</td><td>0,79</td><td>0,89</td></tr>
<tr><td>Chlormagnesium . . . . . .</td><td>0,41</td><td>0,23</td><td>0,22</td><td>0,81</td><td>0,41</td></tr>
<tr><td>Chlorcalcium . . . .</td><td>1,12</td><td>0,70</td><td>0,39</td><td>—</td><td>1,79</td></tr>
<tr><td>Chlornatrium . . . .</td><td>1,91</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>2,67</td></tr>
<tr><td>Kohlensaur. Kalk . . . . .</td><td>2,25</td><td>1,31</td><td>0,21</td><td>1,48</td><td>—</td></tr>
<tr><td>„ Magnesia. . . .</td><td>0,19</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>1,51</td></tr>
<tr><td>Quellsaure Magnesia . . . .</td><td>—</td><td>0,13</td><td>0,76</td><td>0,44</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Kohlens. Natron, quellsaurem äquivalent . . . .</td><td>0,22</td><td>1,09</td><td>1,19</td><td>2,35</td><td>2,67</td></tr>
<tr><td>Eisenoxyd . . . .</td><td rowspan="2">0,04</td><td rowspan="2">0,38</td><td>—</td><td rowspan="2">0,04</td><td rowspan="2">Spur</td></tr>
<tr><td>Thonerde . . . .</td><td>0,14</td></tr>
<tr><td>Kalk . . . .</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>0,23</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Kieselerde . . . .</td><td>0,18</td><td>0,60</td><td>0,14</td><td>0,04</td><td>0,10</td></tr>
<tr><td>Verlust . . . .</td><td>0,10</td><td>0,46</td><td>—</td><td>0,18</td><td>1,78</td></tr>
<tr><td>Summe der festen Bestandtheile</td><td>7,11</td><td>5,51</td><td>3,31</td><td>6,36</td><td>11,82</td></tr>
</table>

Meerwasser.

Calamai (2) hat das Wasser der Lagunen von Venedig (A; spec. Gewicht 1,0184) und das aus dem Hafen von Livorno (B; spec. Gewicht 1,0231) untersucht; Usiglio (3) das Wasser aus dem mittelländischen Meere in der Nähe von Cette (in 3000 bis 5000 Meter Abstand vom Ufer und in 1 Meter Tiefe geschöpft; C; spec. Gewicht 1,0258). Für diese Arten Meerwasser giebt die folgende Zusammenstellung den Gehalt in 10000 Gewichtstheilen; in einer Analyse des Meerwassers, welches einige Lieues von der Küste bei Havre geschöpft war (D; es enthält auch Spuren von Eisen- und Manganoxyd, von kohlens. und phosphors. Magnesia), von Figuier und Mialhe (4), ist der Gehalt in 10 Liter nach Grammen angegeben.

(1) Sill. Am. J. [2] IV, 385; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 319. — (2) Aus Gazzetta Toscana delle scienze medico-fisicho, 1847, 113 in J. pr. Chem. XLV, 235. — (3) Compt. rend. XXVII, 429; J. pr. Chem. XLVI, 106. — (4) J. pharm. [3] XIII, 406.

Meerwasser.

	A	B	C	D
Eisenoxyd	—	—	0,03	Spur
Kohlens. Kalk	—	—	1,14	1,32
Schwefels. Kalk	6,020	8,940	13,57	12,10
„ Magnesia	27,500	30,900	24,77	24,62
„ Kali	—	—	—	0,94
Brommagnesium	—	—	—	0,30
Chlormagnesium	25,910	30,260	32,19	29,05
Chlorkalium	8,330	11,111	5,05	—
Bromnatrium	—	—	5,56	1,03
Chlornatrium	223,459	261,908	294,24	257,04
Kiesels. Natron	—	—	—	0,17
Im Ganzen	291,219	343,119	376,55	326,57

J. Davy (1) hat das spec. Gewicht von Meerwasser bestimmt, welches in verschiedenen Entfernungen von der Küste von Guiana im Juni 1847 geschöpft war; die erste Zeile giebt die Entfernung von George-Town (an der Mündung des Demerara) in englischen Meilen, die zweite das zugehörige spec. Gewicht :

0	½	11	19	27	35	43	51	80
1,0036	1,0091	1,0210	1,0236	1,0249	1,0236	1,0249	1,0258	1,0266

Jackson (2) hat Meerwasser analysirt, welches Wilkes in verschiedenen Tiefen geschöpft hatte. A ist Meerwasser, geschöpft am 4. März 1839 in 100 Fathoms Tiefe unter 63° 18′ S. B. und 55° W. L.; Temperatur in dieser Tiefe = — 1°,1, am Meeresspiegel — 0°,6; spec. Gewicht 1,026. B ist geschöpft am 29. Juli 1839 in 450 Fathoms Tiefe unter 17° 54′ S. B. und 112° 53′ W. L.; Temperatur in dieser Tiefe + 6°,9, am Meeresspiegel 23°,3; spec. Gewicht 1,0275. — In so viel Seewasser, als das Volum von 1000 Grains destillirtem Wasser erfüllt, ist enthalten nach Grains :

	Cl	SO_3	CO_2	PO_5	NaO u. Na	MgO	CaO	Fe_2O_3	im Ganzen
A	20,73	1,29	1,29	0,06	10,12	1,64	0,83	Spur	36,00
B	20,40	2,43	0,68	0,09	10,76	2,48	1,06	Spur	37,90

(1) Aus Edinb. new phil. Journ. XLIV, 43 in Pharm. Centr. 1848, 271. — (2) Aus den Proceedings of the 9. Annual Meeting of the Americ. Assoc. of Geol. and Nat. at Boston 1847, in Sill. Am. J. [2] V, 41; J. pr. Chem. XLVI, 110; Pharm. Centr. 1848, 287.

Hinsichtlich Müller's Analyse des Nordseewassers bei Scheveningen vergl. S. 995.

Salzsoolen u. Mineralwasser. Deutsche und schweizerische.

Fehling (1) hat die Soolen der Württembergischen Salinen untersucht : A von *Friedrichshall*, B von *Clemenshall*, C von *Hall*, D von *Sulz*, E von *Wilhelmshall bei Rottenmünster*, F und G (aus zwei Bohrlöchern) von *Wilhelmshall bei Schwenningen;* Deneke (2) die von *Werl* in Westphalen (H; sie enthält auch Spuren von Jod- und Brommagnesium und Thonerde); C. Bromeis (3) die des grofsen Soolsprudels zu *Nauheim* (I; sie enthält auch Spuren organischen Substanzen).

Die folgende Zusammenstellung giebt den Gehalt in 100 Theilen Soole :

	A	B	C	D	E
Spec. Gewicht	1,2028	1,2051	1,1990	1,1845	1,2026
Chlornatrium	25,5625	25,9021	25,7180	23,4733	25,6251
Chlormagnesium	0,0059	Spur	—	—	Spur
Schwefels. Kalk	0,4374	0,4445	0,1705	0,5080	0,4613
„ Magnesia	0,0221	—	—	—	—
„ Natron	—	0,0197	0,0289	—	0,0051
Kohlens. Kalk	0,0100	0,0195	0,0037	0,0162	0,0297
Summe der festen Bestandth.	26,0379	26,3859	25,9211	23,9975	26,1212

	F	G	H	I
Spec. Gewicht	1,1987	1,2004	1,0567	1,0213
Chlornatrium	25,1570	25,2794	6,5183	2,3600
Chlormagnesium	—	—	0,1345	0,0339
Chlorcalcium	0,0134	0,0276	0,2527	0,1935
Chlorkalium	—	—	0,0022	0,0524
Schwefels. Kalk	0,4652	0,4553	0,2030	0,0052
Brommagnesium	—	—	—	0,0010
2fach kohlens. Kalk	—	—	—	0,2133
„ „ Eisenoxydul	—	—	—	0,0066
„ „ Manganoxydul	—	—	—	0,0020
Kohlens. Kalk	0,0290	0,0278	0,1010	—
„ Magnesia	—	—	0,0155	—
„ Eisenoxydul	—	—	0,0186	—
Kieselerde	—	—	0,0355	0,0021
Summe der festen Bestandth.	25,6646	25,7901	7,2813	2,8700
Freie Kohlensäure	—	—	0,0672	0,0928

(1) Chemische Untersuchung der Soolen, des Stein- und Kochsalzes sowie der Mutterlaugen der württembergischen Salinen, Stuttgart 1847; Würt-

Salzsoolen und Mineralwasser. Deutsche und schweizerische.

Will (4) untersuchte das Wasser der Josephsquelle (A), Wenzelsquelle (B) und Leopoldsquelle (C) zu *Rippoldsau;* Liebig (5) das Bitterwasser von *Friedrichshall* bei Hildburghausen (D), in welchem auch unwägbare Mengen von Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde und Ammoniaksalzen enthalten sind, und (6) das Mineralwasser zu *Liebenstein* in Sachsen-Meiningen (E), in welchem auch unwägbare Mengen von phosphors. Thonerde, arsenigs. Eisenoxyd, Quellsäure, Quellsatzsäure und organischer Materie enthalten sind. Graeger (7) untersuchte das Wasser der Mineralquelle zu *Popperode bei Mühlhausen* (F), welches auch Spuren von Chlorkalium enthält; van Kerckhoff (8) das Mineralwasser von *Mondorff* bei Luxemburg (G), welches auch Spuren von Mangan, Kupfer, Zinn und organischen Stoffen, und 0,000027 pC. arsenige Säure und 0,000013 antimonige Säure enthält; Hruschauer (9) das von

temberg. naturwissenschaftl. Jahreshefte IV, 36; im Ausz. J. pr. Chem. XLV, 276; Pharm. Centr. 1848, 293. Bezüglich der zahlreichen Analysen von verschiedenem Kochsalz, den Mutterlaugen, Pfannensteinen u. s. w. müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen. Die Mutterlaugen von Kreuznach, Friedrichshall, Offenau, Hall, Ludwigshall und Rappenau hat auch Rieckher untersucht (Chemische Unters. einiger Soolmutterlaugen, Marbach 1846; Jahrb. pr. Pharm. XV, 217. 289. 361; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 733). — Die Mutterlauge der Saline Pyrmont wurde von Hugi untersucht (Arch. Pharm. [2] L, 143; J. pr. Chem. XLII, 464; Pharm. Centr. 1847, 702); die von Sassendorf bei Soest durch Müller (Arch. Pharm. [2] L, 148; J. pr. Chem. XLII, 464; Pharm. Centr. 1847, 752); durch denselben die von Salzkotten und von Westernkotten in Westphalen (Arch. Pharm. [2] LI, 40; Pharm. Centr. 1847, 719); durch Deneke die von Werl daselbst (Ann. Ch. Pharm. LXV, 100; Pharm. Centr. 1848, 208). — (2) Ann. Ch. Pharm. LXV, 100; Pharm. Centr. 1848, 208. — (3) Jahresbericht der Wetterauischen Gesellschaft für 184$\frac{5}{7}$, 47. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXI, 181; Pharm. Centr. 1847, 507. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 127; J. pr. Chem. XLII, 463; Pharm. Centr. 1847, 828; J. pharm. [3] XIII, 65. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 221; J. pr. Chem. XLII, 462; Pharm. Centr. 1847, 828; J. pharm. [3] XIII, 49. — (7) Arch. Pharm. [2] XLIX, 1; J. pr. Chem. XLII, 466; Pharm. Centr. 1847, 461. — (8) J. pr. Chem. XLIII, 350; Pharm. Centr. 1848, 454. — (9) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 229; J. pr. Chem. XLII, 466; Pharm. Centr. 1847, 829; J. pharm. [3] XIII, 49.

Kostreinz in Steyermark (H); Fellenberg (1) das von *Weissenburg* im Canton Bern (I), welches auch Spuren von Lithion und Jod enthält.

Salzsoolen und Mineralwasser. Deutsche und schweizerische.

Die folgende Zusammenstellung giebt den Gehalt für je 10000 Gewichtstheile :

	A	B	C	D	E
Spec. Gewicht	1,00385	1,00359	1,00371	1,0223	1,0025
Schwefels. Natron	12,4776	9,8039	5,9411	60,560	2,2056
„ Kali	0,5114	0,2265	0,2440	1,982	0,2757
„ Magnesia	2,3801	1,8273	3,6423	51,502	—
„ Kalk	0,8463	0,8335	0,2203	13,465	0,2650
Chlormagnesium	0,7957	0,7498	0,4421	39,390	1,2814
Chlornatrium	—	—	—	79,560	2,7680
Kohlens. Kalk	11,1835	9,5400	13,3300	0,147	5,5196
„ Magnesia	0,2416	0,2500	1,4312	5,198	1,4161
„ Eisenoxydul	0,4037	0,2650	0,6250	—	0,7761
Brommagnesium	—	—	—	1,140	—
Thonerde	0,0953	0,0840	0,0822	Spur	—
Kieselerde	0,5180	0,4340	0,6790	Spur	0,0909
Summe d. festen Bestandth.	29,4532	24,0140	26,6372	252,944	14,5984
Freie Kohlensäure	28,8095	25,6037	29,8420	4,020	23,4292

	F	G	H	I
Spec. Gewicht	1,00307	1,01131	1,00858	—
Schwefels. Natron	—	—	0,075	0,375
„ Kali	—	—	0,234	0,179
„ Magnesia	—	—	—	3,463
„ Kalk	8,466	16,415	—	10,488
„ Strontian	—	—	—	0,142
Chlorcalcium	—	31,660	—	—
Chlormagnesium	—	4,240	—	—
Chlornatrium	15,900	87,212	3,126	0,069
Chlorkalium	—	2,059	—	—
Kohlens. Kalk	0,811	0,855	1,369	0,524
„ Magnesia	1,950	0,064	3,092	0,398
„ Eisenoxydul	—	0,225	0,225	—
„ Natron	—	—	61,013	—
Brommagnesium	—	0,989	—	—
Jodmagnesium	—	0,001	—	—
Phosphors. Kalk	—	—	—	0,092
Basisch-phosphs. Thonerde	—	—	0,163	—
Kiesels. Natron	—	—	—	0,140
Kieselerde	Spur	0,072	0,335	0,209
Eisenoxyd	—	—	—	0,018
Summe d. festen Bestandth.	27,127	143,796	69,632	16,097
Freie Kohlensäure	—	0,806	35,801	—
Stickgas	—	0,228	—	—

(1) J. pharm. [3] XI, 259; J. pr. Chem. XLII, 467; Pharm. Centr. 1847, 415.

Salzsoolen und Mineralwasser. Deutsche und schweizerische.

In den folgenden Analysen ist angegeben, wie viel Gran fester Bestandtheile und wie viel Cubikzoll Kohlensäure u. a. in 7680 Gran (16 Unzen) Mineralwasser enthalten sind; und zwar nach Witting (1) für die Friedrich-Wilhelms- und die Seraphinenquelle (A) und die St. Annaquelle (B) zu *Levern* im preufs. Reg. Bez. Minden, welche alle auch Spuren von Jod und Brom enthalten; nach demselben (2) für die Schwefelquelle zu *Lippspringe* (C), welche auch noch Spuren von Jod, Kali und Thonerde enthält; nach Pettenkofer (3) für das Mineralwasser von *Kochel* im bairischen Oberland (D), nach Lade (4) für das Wasser des Kochbrunnens zu *Wiesbaden* (E), in welchem auch Spuren von Ammoniak, Lithion, Mangan, Thonerde, Phosphorsäure und organischer Materie nachgewiesen wurden.

	A	B	C	D	E
Spec. Gewicht	—	—	—	1,001	1,0062
Schwefels. Kalk	4,41	3,25	13,28	—	0,7219
„ Natron	2,19	2,25	—	2,688	—
„ Magnesia	0,53	1,25	1,30	—	—
2fach kohlens. Natron	—	—	—	8,456	—
Kohlens. Natron	—	—	0,44	—	—
„ Kalk	4,41	5,25	1,43	0,168	3,2141
„ Magnesia	—	—	0,36	Spur	0,0507
„ Eisenoxydul	1,10	0,28	—	—	0,0668
Chlorkalium	—	—	—	Spur	1,3816
Chlornatrium	—	—	0,06	0,050	53,2209
Chlorcalcium	0,66	0,75	0,46	—	3,6088
Chlormagnesium	0,26	0,50	0,14	—	1,2096
Brommagnesium	—	—	—	—	0,1290
Phosphors. Eisenoxydul	—	—	—	} 0,560	—
„ Manganoxydul	—	—	—		—
Kieselerde	Spur	Spur	Spur	Spur	0,4785
Organische Substanzen	—	—	Spur	0,853	—
Summe d. festen Bestandth.	13,56	13,53	17,47	12,775	64,0819
Freie Kohlensäure	5,25	7,50	1,120	5,183	10,00
Atmosphär. Luft	} 0,25	1,00	1,060	—	—
Stickgas		0,50	—	—	—
Schwefelwasserstoffgas	0,12	Spur	2,015	Spur	—

(1) Arch. Pharm. [2] L, 31. — (2) Arch. Pharm. [2] LI, 280. — (3) Repert. Pharm. [2] XLVII, 375; Arch. Pharm. [2] LV, 180; Pharm. Centr. 1847, 911. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 170; Pharm. Centr. 1848, 875.

Das Wasser des Kochbrunnens zu *Wiesbaden* (A) haben auch Figuier und Mialhe (1) untersucht, aufserdem auch das der Quellen im Kölnischen Hof (B) und im Adler (C) daselbst; das der Quellen No. 2 (D) und No. 5 (E) zu *Nauheim;* das der Elisabethquelle (F) und der Kaiserquelle (G) zu *Homburg;* das der Quelle No. 6a (H) und No. 6b (I) zu *Soden*, welche beide letzteren auch Spuren von Thonerde enthalten. Die folgende Zusammenstellung giebt den Gehalt nach Grammen in 1 Liter Wasser. Salzsoolen und Mineralwasser. Deutsche und schweizerische.

	A	B	C	D	E
Chlornatrium	7,332	6,791	7,316	23,046	27,333
Chlormagnesium	0,246	0,280	0,254	3,760	2,653
Chlorkalium	0,038	0,101	0,043	1,005	—
Schwefels. Kalk	0,085	0,136	0,098	0,627	0,047
Kohlens. Kalk	0,180	0,150	0,450	1,095	1,280
„ Magnesia	0,008	Spur	Spur	—	—
„ Eisenoxydul	0,009	0,010	0,015	0,121	0,016
Brommagnesium	0,019	0,016	0,008	0,090	0,100
Kiesels. Natron	0,183	Spur	0,041	0,039	0,005
Summe der festen Bestandtheile	8,100	7,484	8,225	29,783	31,484

	F	G	H	I
Chlornatrium	10,649	16,021	14,327	10,898
Chlormagnesium	1,187	1,302	0,311	0,284
Chlorkalium	0,030	0,027	0,207	0,229
Schwefels. Kalk	0,027	0,018	0,094	0,082
Kohlens. Kalk	0,940	1,027	0,540	0,979
„ Magnesia	0,360	Spur	0,108	0,098
„ Eisenoxydul	0,043	0,097	0,045	0,037
Kiesels. Natron	0,064	0,031	0,061	0,064
Summe der festen Bestandtheile	13,300	18,523	15,691	12,671

Figuier und Mialhe vergleichen diese Mineralwasser mit französischen, von welchen sie untersucht haben das von *Niederbronn* im Elsafs (A, welches auch Spuren von Mangan enthält), das der Source de la Place (B) und der Source de l'intérieur de l'établissement (C) zu *Bourbonne*, und das von *Balaruc* (D). Sie machen darauf aufmerksam, wie man durch Mischen von Meerwasser, dem der genannten Französische.

(1) J. pharm. [3] XIII, 401; J. chim. méd. [3] IV, 635; Pharm. Centr. 1848, 662.

Salzsoolen und Mineralwasser. Französische.

französischen Mineralwasser und gewöhnlichem Wasser die Zusammensetzung deutscher Mineralwasser nachahmen könne. — Dieselben (1) haben untersucht das Mineralwasser von *Rieumajou* bei *Salvétat* im Dep. de l'Herault (E); Legrip (2) das von *Doulaux* im Dep. der Creuse (F); Girardin (3) das Wasser der Quellen St. Paul (G) und la Maréquerie (H) zu *Rouen;* E. Marchand (4) das von *Valmont* (I), welches auch 0,00087 eines grünen, in Wasser nicht, in Aether schwer, in Alkohol leichter löslichen Harzes und sehr geringe Spuren von Kupfer enthält. In folgender Zusammenstellung ist für 1 Liter Wasser der Gehalt an festen Bestandtheilen nach Grammen und an Kohlensäure nach Cubikcentimetern angegeben.

	A	B	C	D	E
Chlornatrium	3,070	5,783	5,771	6,802	0,007
Chlormagnesium	0,288	0,392	0,381	1,074	—
Chlorkalium	0,260	—	—	—	—
Chlorcalcium	0,825	—	—	—	—
Bromnatrium	0,040	0,065	0,064	0,003	—
Brommagnesium	—	—	—	0,032	—
Schwefels. Kalk	0,090	0,899	0,879	0,803	—
„ Kali	—	0,149	0,129	0,053	—
„ Natron	—	—	—	—	0,029
Kohlens. Natron	—	—	—	—	0,214
„ Kalk	0,120	0,108	0,098	0,270	0,770
„ Magnesia	—	—	—	0,030	0,060
„ Eisenoxydul	0,091	—	—	—	—
Kieselerde	—	—	—	—	0,071
Eisenoxyd	—	—	—	Spur	0,031
Thonerde	Spur	0,030	0,029	—	Spur
Kiesels. Natron	Spur	0,120	0,120	0,013	—
Organ. Subst. u. Verlust	—	—	—	—	0,048
Summe d. festen Bestandth.	4,784	7,546	7,471	9,080	1,230
Freie Kohlensäure	—	—	—	—	739

(1) J. pharm. [3] XI, 338; J. pr. Chem. XLII, 465; Pharm. Centr. 1847, 431. — (2) J. chim. méd. [3] IV, 83; Pharm. Centr. 1848, 431. — (3) J. chim. méd. [3] IV, 643; J. pharm. [3] XV, 118. — (4) J. chim. méd. [3] IV, 693.

Salzsoolen und Mineralwasser. Französische.

	F	G	H	I
Chlornatrium	0,0350	—	—	0,07297
Chlormagnesium	—	0,028	0,041	Spur
Chlorkalium	—	—	—	0,00949
Chlorcalcium	—	0,046	0,087	0,00454
Salpeters. Kalk	—	—	—	0,00382
Schwefels. Kalk	—	0,008	0,012	0,01075
„ Kali	—	—	—	0,00465
„ Magnesia	—	0,006	0,008	—
„ Eisenoxydul	—	Spur	0,001	—
„ Thonerde	—	Spur	—	—
Kohlens. Ammoniak	—	—	—	0,00227
„ Kalk	0,0100	0,068	0,079	0,28865
„ Magnesia	—	—	0,011	0,04514
„ Eisenoxydul	0,0750	} 0,069	0,094	0,00558
Quells. Eisenoxydul	—			—
Kieselerde	0,0210	0,002	0,003	0,01260
Thonerde	0,0074	—	—	—
Organ. Subst. u. Verlust	0,0040	0,005	0,007	—
Summe d. festen Bestandtheile	0,1524	0,232	0,343	0,46133
Freie Kohlensäure	340	—	—	766

Henry (1) hat untersucht das Mineralwasser von *Cassėjouls* im Dep. des Aveyron (A, welches auch Spuren von Kali und Mangan und im Ocker von Arsen enthält); derselbe (2) das Wasser der Source Grande Grille (B), Source nouvelle (C), Source Prè-Salé (D) und Nouvelle-Source Célestins (E) zu *Vichy*, der Source du Puits (F), Source de l'Hôpital (G), Source des Dames (H), Source de l'Abattoir (I) zu *Cusset*, der ersten (K) und der zweiten (L) Quelle zu *Hauterive* (in allen diesen sind auch Spuren von Strontian, Lithion, Jod und Brom, organischer Materie und vielleicht auch von phosphor- und salpeters. Salzen enthalten). Folgende Zusammenstellung giebt für 1 Liter Wasser den Gehalt an festen Bestandtheilen nach Grammen und an Kohlensäure nach Liter.

(1) J. pharm. [3] XII, 241; J. pr. Chem. XLII, 462; Pharm. Centr. 1847, 879. — (2) J. pharm. [3] XIII, 5; Pharm. Centr. 1848, 264.

Salzsoolen und Mineralwasser. Französische.

	A	B	C	D	E	F
Zweifach kohlens. Natron	—	4,900	4,840	4,700	4,137	4,620
" " Kalk	0,030	0,107	0,094	0,445	0,277	0,380
" " Magnesia		0,065	0,057	0,408	0,210	0,220
" " Eisenoxydul	0,086	—	—	—	—	—
Quellsaures Eisenoxydul		—	—	—	—	—
Schwefels. Natron	—	0,469	0,410	0,241	0,170	0,400
" Kali	—	0,020	0,004	0,020	0,020	0,020
" Kalk	0,074	—	—	—	—	—
Kiesels. Thonerde		0,230	0,233	0,070	unbest.	0,080
Eisen und Mangan	—	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Kiesels. Natron	—	0,400	0,340	0,276	0,120	0,030
Chlornatrium	0,060	0,538	0,500	0,295	0,358	0,380
Chlorkalium	—	0,004	0,003	0,004	0,022	0,020
Summe der festen Bestandtheile	0,250	6,734	6,482	6,860	5,315	6,151
Freie Kohlensäure	0,67	0,231	0,272	0,310	0,501	1,04

	G	H	I	K	L
Zweifach kohlens. Natron	5,150	4,100	2,353	5,240	5,203
" " Kalk	0,661	0,200	0,158	0,140	0,120
" " Magnesia	0,330	0,039	0,405		
Schwefels. Natron	0,502	0,440	1,034	0,320	0,275
" Kali	0,010	0,005	0,020	Spur	Spur
Kiesels. Thonerde	0,120	—	0,060	0,050	0,060
Eisen und Mangan	0,120	0,001			
Kiesels. Natron	0,120	0,030	0,130	0,050	0,060
Chlornatrium	0,460	0,400	0,354	0,410	0,482
Chlorkalium	0,020	0,015	0,011	0,001	0,010
Summe der festen Bestandtheile	7,253	5,230	4,165	6,170	6,150
Freie Kohlensäure	0,280	0,480	0,640	0,511	0,502

Boullay und Henry (1) haben sich mit der Frage beschäftigt, in welchem Zustand der Schwefel in den Schwefelwassern von *Barzun* und *Barèges* in den Pyrenäen enthalten sei; sie kommen zu dem Schlufs, dafs diese Wasser ursprünglich ein Einfach-Schwefelmetall (Schwefelnatrium) enthalten; durch den Einflufs von Luftströmungen im Innern der Erde werde bewirkt, dafs das Wasser an dem Ausflufs Schwefelnatrium und veränderliche Mengen von Schwefelwasserstoff enthalte; keineswegs aber sei darin Schwefelnatrium-Schwefelwasserstoff als bestimmte chemische Verbindung enthalten.

(1) J. pharm. [3] XI, 177; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 510.

Salzsoolen und Mineralwasser. Italiänische und belgische.

Das Wasser der *Mofetta di S. Quirico* in Toskana (A) hat Orosi (1) untersucht; Abbéne (2) hat das Mineralwasser von *Prè-Saint-Didier bei Courmayeur* in Piemont untersucht, das der oberen (B) und der unteren (C) Quelle (in beiden sind Spuren von Brom und Jod enthalten); Laminne (3) das von *Tongern* (D) in Belgien. Folgendes giebt den Gehalt in 1000 Theilen Wasser :

	A	B	C	D
Spec. Gewicht	—	1,00072	1,00123	—
Chlorkalium	0,0320	—	—	—
Chlornatrium	0,0188	0,036	0,050	0,0090
Chlormagnesium	0,0377	0,046	0,060	—
Chlorcalcium	—			—
Kohlens. Natron	—	—	—	0,0194
„ Kalk	1,1367	0,197	0,310	0,1080
„ Magnesia	0,2428	0,049	0,077	0,0274
„ Eisenoxydul	0,0741	—	—	—
„ Manganoxydul	0,0447	—	—	—
Schwefels. Kali	0,0150	Spur	Spur	0,0192
„ Natron	0,2100	0,134	0,270	—
„ Kalk	—	0,040	0,060	—
Phosphors. Natron	—	—	—	0,0010
Thonerde	0,0049	Spur	Spur	0,0020
Eisenoxyd	—	0,006	0,010	0,0060
Manganoxyd	—	0,002	0,003	—
Kieselerde	0,0697	0,016	0,020	—
Quellsäure	—	—	—	0,0040
Organische Substanz	0,0501	0,034	0,040	0,0140
Summe der festen Bestandtheile	1,9365	0,560	0,900	0,2100
Freie Kohlensäure	3,2940	—	—	—

Englische.

Merck und Galloway (4) haben das Mineralwasser (Königsbad) von *Bath* (A) analysirt; Th. J. Herapath (5) das von *Beacon-Hill bei Bath* (B); Abel und Rowney (6) die Mineralwasser von *Cheltenham* : das eisenhaltige Cambray-Wasser (C), das stark salzige Pitville-Wasser (D),

(1) Aus Gaz. Toscana 1847, 99 in Pharm. Centr. 1847, 413; J. pr. Chem. XLII, 468. — (2) J. pharm. [3] XII, 412; Pharm. Centr. 1848, 47. — (3) J. pharm. [3] XIII, 354; J. chim. méd. [3] IV, 461; Pharm. Centr. 1848, 512. — (4) Phil. Mag. [3] XXXI, 56; Chem. Soc. Mem. III, 262; Ann. Ch. Pharm. LXIII, 318; J. pr. Chem. XLII, 467; Pharm. Centr. 1847, 335. — (5) Chem. Gaz. 1848, 430. — (6) Chem. Soc. Qu. J. I, 193; Ann. Ch. Pharm. LXIX, 246; Pharm. Centr. 1849, 411.

Salzsoolen und Mineralwasser. Englische.

das schwefelhaltige Wasser Nr. 1 Royal Old Wells (E), das Salzwasser Nr. 4 Royal Old Wells (F; in allen diesen Cheltenham-Wassern waren Spuren von Schwefelwasserstoff enthalten); Ure (1) das Mineralwasser von *Tenbury* in Worcestershire (G). Folgende Zusammenstellung giebt den Gehalt an festen Bestandtheilen nach Grains, an freier Kohlensäure nach englischen Cubikzollen für 1 Gallone (den Raum von 70000 Grains Wasser) :

	A	B	C	D	E	F	G
Spec. Gewicht	—	—	1,0010	1,0076	1,0064	1,0079	1,0208
Chlorkalium	—	—	5,0491	—	—	—	—
Chlorcalcium	—	} 1,120	—	—	9,2575	—	425,6
Chlormagnesium	14,581		—	—	52,6197	8,0003	51,3
Chlornatrium	12,642	4,000	1,2138	481,1933	229,7876	590,3310	1301,4
Bromcalcium	—	—	—	—	2,0272	—	—
Bromnatrium	—	—	—	3,2928	—	—	16,2
Jodnatrium	—	—	—	Spur	—	—	—
Brommagnesium	—	—	—	—	—	3,0632	—
Jodmagnesium	—	—	—	—	—	0,4361	—
Schwefels. Natron	19,229	} 0,320	—	112,8666	234,0562	94,9410	—
„ Magnesia	—		—	—	—	—	—
„ Kalk	80,052	4,480	—	—	—	—	6,0
„ Kali	4,641	—	0,4781	2,9512	Spur	Spur	—
Phosphors. Kalk	—	—	0,5579	Spur	Spur	Spur	—
„ Eisenoxyd	—	—	—	—	0,1834	—	—
Kohlens. Kalk	8,820	11,200	25,1209	7,7021	22,0808	17,0611	—
„ Magnesia	0,329	Spur	4,3624	11,3897	1,9719	6,8026	—
„ Eisenoxydul	1,071	0,012	2,8938	—	0,5999	Spur	1,5
„ Kali	—	0,010	—	—	—	—	—
„ Natron	—	—	4,1867	20,1481	—	—	—
Org. Extractivstoff	—	—	0,0098	3,4993	0,0231	18,0530	—
Quells. Magnesia	—	0,080	—	—	—	—	—
Quellsatzs. Magnesia	—	0,040	—	—	—	—	—
Quellsäure	—	—	0,2429	0,3591	16,8245	0,3332	—
Quellsatzsäure	—	—	0,1470	—	—	—	—
Kieselerde	2,982	Spur	0,6678	2,7755	1,0129	2,7468	—
Salpeters. Salze	—	Spur	—	—	—	—	—
Verlust	—	—	0,3598	—0,5719	1,8004	0,0091	—
Summe der festen Bestandtheile	144,018	21,262	45,2900	645,6058	572,2451	741,7774	1802,0
Freie Kohlensäure	—	—	19,919	16,254	32,705	25,294	—

Isländische.

Kieselerdehaltiges Quellwasser von Island analysirte Damour (2), und zwar (A) von dem grofsen Geysir

(1) Pharm. J. Trans. VIII, 128. — (2) Ann. ch. phys. [3] XIX, 470; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 421.

(spec. Gew. 1,001; es roch nach Schwefelwasserstoff), (B) von der Quelle Badstofa (Reykir), (C) von der Quelle südlich vom Hvergarden (Reykir), (D) von der Quelle Store-Hver, mitten im Hvergarden, (E) von der Quelle von Laugarnes bei Reykjavik. In 1000 Theilen Wasser sind enthalten: Salzsoolen und Mineralwasser. Isländische.

	A	B	C	D	E
Schwefels. Kali	0,0180	0,0229	—	—	—
„ Natron	0,1343	0,0103	—	—	0,0221
„ Magnesia	0,0091	—	—	—	—
„ Kalk	—	0,0400	—	—	—
Chlornatrium	0,2638	0,2873	—	—	0,0547
Chlor	—	—	0,1732	unbest.	—
Natron	0,1227	0,0711	0,3188	0,3072	0,0508
Kali	—	—	—	0,0150	—
Kieselerde	0,5190	0,2630	0,3240	0,3160	0,1350
Schwefel	0,0036	0,0061	0,0091	0,0030	0,0019
Schwefelsäure	—	—	unbest.	unbest.	—
Kohlensäure	0,1520	unbest.	unbest.	unbest.	unbest.

Mulder (1) untersuchte das Mineralwasser (A) von *Assinan* in Niederländisch-Indien; Lewy (2) das Wasser (B) einer Therme (Temperatur 69,°4) aus dem *Paramo de Ruiz* in Neu-Granada (Südamerika), welche freie Schwefel- und Salzsäure enthält (spec. Gew. 1,0073). In 1000 Theilen Wasser sind enthalten: Ostindische und südamerikanische.

	A	B
Chlorcalcium	1,0129	—
Chlormagnesium	0,5713	—
Chlornatrium	16,3340	0,91
Jodmagnesium	0,0775	—
Schwefels. Magnesia	—	0,94
„ Kalk	—	0,34
„ Thonerde	—	1,66
„ Eisenoxyd	—	1,02
Kieselerde	0,0267	0,18
Schwefelsäure	—	2,55
Salzsäure	—	0,33

(1) Scheik. Onderz. IV, 524. — (2) Compt. rend. XXIV, 449. Mit vervollständigenden Bemerkungen von Boussingault über vulkanische Wasser, welche freie Schwefelsäure enthalten, Compt. rend. XXIV, 397; Ann. ch. phys. [3] XX, 109; im Ausz. J. pharm. [3] XI, 487; J. pr. Chem. XL, 438; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 292; Pogg. Ann. LXXI, 444; Pharm. Centr. 1847, 414.

Quellenabsätze. (Ocker.)

Ocker (Quellenabsätze) wurden vollständiger untersucht (der Untersuchung auf Arsen wird weiter unten weitläufiger gedacht werden) : von Ludwig (1) der Ocker der Quelle von *Driburg* (A); von Rammelsberg (2) der Ocker der Badequelle (B) und der Trinkquelle (C) zu *Alexisbad* am Harz; von Ewald (3) der Absatz des grofsen Soolsprudels zu *Nauheim* (D); von Filhol (4) der Ocker der Quelle des Herrn Ruéffi bei *Foix* (E); der Quelle Ste. Madeleine de Flourens (F) und einer andern Quelle (G) nahe bei *Toulouse* (für diese Analysen von Filhol ist angegeben, dafs der Ocker bei 100° getrocknet war).

	A	B	C	D	E	F	G
Eisenoxyd	57,303	65,30	53,88	49,86	40,570	50,421	53,100
Manganoxyd	—	0,76	6,95	0,40	Spur	—	—
Kalk	6,683	0,15	0,40	—	—	—	—
Magnesia	—	0,04	0,12	—	—	—	—
Eisenoxydul	—	—	1,68	—	—	—	—
Kohlens. Kalk	—	—	—	20,81	2,108	2,359	4,503
„ Magnesia	—	—	—	—	1,060	0,825	0,675
Chlornatrium u. andre lösliche Salze	—	—	—	2,59	—	—	—
Thonerde	—	—	—	—	—	8,970	2,910
Schwefelsäure	0,543	—	—	—	—	—	—
Lösliche Kieselerde	—	0,43	6,91	2,81	5,000	2,000	4,200
Arsen	—	0,958	0,025	—	0,050	0,032	0,056
Arsenige Säure	0,063	—	—	—	—	—	—
Kupfer	—	0,017	0,001 (Kupfer und Zinn)	—	Spur	Keins	—
Zinn	—	0,003		—	—	—	—
Wasser	23,333	26,33 (Wasser und Organische Substanz)	23,93	23,53	18,000	20,027	19,508
Organische Substanz	0,542			—	16,800	15,189	12,327
Sand	5,388	6,02	6,71	—	16,412	3,970	2,719
Kohlensäure	6,145 (Kohlensäure und Verlust)	—	1,36	—	—	—	—
Verlust		—	—	—	—	—	—
	100,000	100,008	101,966	100,00	100,000	100,100	100,000

In dem Absatz, welchen das von *Arcueil* nach Paris geführte Wasser in der Leitung bildet, fanden Boutron-Charlard und Henry (5) 90,0 Procent kohlens. Kalk,

(1) Arch. Pharm. [2] LI, 145; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 719. — (2) Pogg. Ann. LXXII, 571; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 14. — (3) Jahresbericht der Wetterauischen Gesellschaft für 184$\frac{6}{7}$, 77. — (4) J. pharm. [3] XIII, 13. — (5) J. pharm. [3] XIV, 173.

6,0 kohlens. Magnesia, 2,2 schwefels. Kalk und 1,8 Kieselerde, Eisenoxyd und organische Materie.

Arsen, Kupfer u. s. w. in Mineralwasser.

Die Jahre 1847 und 1848 haben zahlreiche Nachweisungen über den Gehalt verschiedener Mineralquellen an schweren Metalloxyden gebracht, welche man vorher in ihnen übersehen hatte. Abgesehen von den älteren bedeutungslosen Angaben eines Paracelsus', Thurneysser's und andrer Scheidekünstler des 16. Jahrhunderts über den Gehalt von Mineralwasser an Arsen, Antimon, Vitriol u. s. w. waren bis auf die neuere Zeit nur wenige Erfahrungen in dieser Beziehung festgestellt worden. Ficinus (1) wollte 1823 in allen bei Teplitz hervorbrechenden Quellen Kupferoxyd gefunden haben; Schweigger (2) vermuthete in demselben Jahr, das Karlsbader Wasser möge Nickel enthalten. Bley (3) bestimmte 1828 den Kupfergehalt des Wassers aus dem Ernabrunnen im Selkethal am Harz zu 0,0496 Gran auf 16 Unzen Wasser. Berzelius (4) fand 0,0133 schwefels. Zinkoxyd in 1000 Theilen des Mineralwassers von Ronneby, welches er 1827 gemeinschaftlich mit Trolle-Wachtmeister untersuchte; und 1839 (5) in dem Saidschützer Wasser Spuren von Zinnoxyd und Kupferoxyd. Schafhäutl (6) machte 1840 aufmerksam auf die Gegenwart von Arsen in vom Wasser abgesetzten Eisenerzen, und auf die häufige Anwesenheit dieses Metalls und auch des Antimons und Zinns im Eisen. Tripier (7) gab 1840 an, in 1 Liter des Mineralwassers von Hammam Mes Kutin bei Constantine seien 0,0005 Grm. Arsen enthalten, welche Angabe damals um so mehr bezweifelt

(1) Aus Froriep's Notizen VI, 194 in Berzelius' Jahresber. IV, 132. — (2) Aus Schweigger's Neuem Journal für Ch. u. Ph., N. R. IX, 388 in Berzelius' Jahresber. IV, 133. — (3) Trommsdorff's Neues Journal der Pharm. XVIII, 2. — (4) Aus den Abhandl. der schwed. Akad. für 1827, in Berzelius' Jahresber. VIII, 237. — (5) Compt. rend. IX, 164; Ann. Ch. Pharm. XXXI, 240. — (6) Phil. Mag. [3] XVII, 570; J. pr. Chem. XXI, 129. — (7) J. chim. méd. [2] VI, 278; Arch. Pharm. [2] XXVI, 327; Pharm. Centr. 1841, 676.

Arsen, Kupfer u. s. w. in Mineralwasser.

wurde, da Henry und Chevallier bei einer früheren Analyse dieses Wassers eines Arsengehalts nicht erwähnten; beide letztgenannten Chemiker bestätigten indefs 1845 die Gegenwart des Arsens in diesem Wasser (1). Baur (2) fand 1845 Antimonoxyd in einem Mineralwasser aus der Umgegend von Schüpfheim im Canton Luzern, 1,507 Gran in 349 Unzen Wasser.

Walchner (3) zeigte seit 1844, dafs kleine Quantitäten Kupfer und Arsen in jedem Eisenerze vorkommen, dafs das Vorkommen dieser Metalle das des Eisens in Ackererden, in Thon und Mergel begleitet. Er fand Kupfer und Arsen in dem Pallas'schen Meteoreisen (4), in dem mexikanischen von Yuanhuitlan bei Oaxaga, in einem Meteoreisen von Tenessee und in einem andern nordamerikanischen Meteoreisen. Kupfer und Arsen fand er in den Ockerabsätzen der eisenhaltigen Quellen von Griesbach, Rippoldsau, Rothenfels und Steinach am Schwarzwald, von Lamscheid am Hunsrücken, aus dem Brohlthal, von Cannstadt, von Ems, Schwalbach, Wiesbaden und Pyrmont; in dem Ocker des Wiesbadner Wassers auch Antimon.

In Beziehung auf deutsche Mineralquellen wurde dies zunächst bestätigt durch Figuier (5) für das Wiesbadner Wasser; er bestimmte den Arsengehalt für 200 Grm. Ocker (= dem in kochendem Wasser unlöslichen Rückstand der

(1) J. chim. méd. [3] I, 413. — (2) Jahrb. pr. Pharm. X, 3; Pharm. Centr. 1845, 717. — (3) Amtlicher Bericht über die 22. Versammlung deutscher Naturforscher u. Aerzte in Bremen, 58; Compt. rend. XXIII, 612; Ann. Ch. Pharm. LXI, 109; J. pr. Chem. XL, 109; im Ausz. Pharm. Centr. 1846, 908. — (4) Monheim fand 1816 in der angeblich meteorischen Eisenmasse von Aachen Arsen, was Stromeyer bestätigte; Stromeyer 1833 denselben Bestandtheil in einer bei Magdeburg gefundenen und für meteorisch gehaltenen Eisenmasse; Rummler 1840, dafs der im Pallas'schen Meteoreisen und dem von Atakama vorkommende Olivin arsenige Säure enthalte, welcher Angabe in Beziehung auf den Olivin aus dem Pallas'schen Eisen Berzelius in seinem Jahresbericht über 1840 bestimmt widersprach. — (5) Compt. rend. XXIII, 634; Pharm. Centr. 1846, 908.

Verdunstung von 359 Liter Mineralwasser) zu 0,124 Grm. Arsen; er glaubte, es sei dieses als arsenigsaures Natron im Wasser gelöst enthalten. — Will (1) fand sowohl in dem sich freiwillig absetzenden Ocker als in dem unlöslichen Verdampfungsrückstand der Rippoldsauer Quellen Arsen, Kupfer, Blei, Zinn und Antimon, und zwar (unter der Voraussetzung, in diesen Sedimenten sei das Verhältnifs zwischen Eisenoxyd und den genannten Metallen dasselbe wie in dem Wasser) für 10000 Theile Wasser : Arsen, Kupfer u. s. w. in Mineralwasser.

	der Josephsquelle	Wenzelsquelle	Leopoldsquelle
Eisenoxyd	0,2784	0,1835	0,431
Arsenige Säure	0,0060	0,0040	0,0090
Zinnoxydul	0,00025	0,00017	0,00038
Antimonoxyd	0,00016	0,00010	0,00024
Bleioxyd	0,00025	0,00016	0,00037
Kupferoxyd	0,00104	0,00069	0,00156

In dem Absatz aus verschiednen Wiesbadner Quellen fand er auf 100 Eisenoxyd 1,98 bis 2,94 Gehalt an andrem Metall, dieses ganz als Arsen betrachtet also 3,0 bis 3,9 arsenige Säure; auch in den Ockern der Sodner und Homburger Quellen fand er Arsen und Zinn. — Keller (2) fand unter Buchner's d. j. Leitung in dem Ocker aus der Ragoczy- und der Pandurquelle zu Kissingen nur eine zweifelhafte Spur Kupfer, hingegen mit Sicherheit Arsen; in dem Ocker aus der Eisenquelle zu Brückenau nur eine Spur Arsen, aber eine ziemliche Menge Kupfer; in den Ockern von beiden Orten auch Zinn. In dem Ocker aus dem eisenhaltigen Wasser von Kellberg bei Passau war weder Arsen noch Kupfer mit Bestimmtheit nachzuweisen. Keller (3) bestimmte später genauer, dafs enthält

	AsO_3	SbO_3	SnO	PbO	CuO
1 Krug (= 18720 Gran) Pandur :	0,0216	0,0024	0,0025	0,0020	Spur
„ „ „ „ Ragoczy :	0,0144	0,0028	0,0031	0,0025	Spur
1 bair. Mafs Brückenauer Wasser :	0,0001	0,0001	0,0001	—	0,0021 Gran.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 192; Pharm. Centr. 1847, 476. — (2) Anzeigen der baierschen Akad. 1847, Nro. 75; J. pr. Chem. XL, 442; Jahrb. pr. Pharm. XV, 20; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 478. 719. — (3) Repert. Pharm. [2] XLVIII, 289; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 190; Arch. Pharm. [2] LV, 181.

Arsen, Kupfer u. s. w. in Mineralwasser.

Liebig fand Arsen in dem Mineralwasser von Liebenstein in Sachsen-Meiningen (vergl. S. 1002). Ludwig (1) bestimmte, dafs der Ocker der Driburger Quelle 0,063 Procent arsenige Säure auf 57,30 Eisenoxyd, der der Liebensteiner Quelle auf 35,88 Eisenoxyd 0,7612 Schwefelarsen ergab, in welchem letzteren eine geringe Menge Schwefelzinn eingerechnet ist. Rammelsberg (2) fand in dem Ocker des Alexisbads (Badequelle) am Harz auf 65,9 Procent Eisenoxyd 0,958 Arsen, 0,017 Kupfer und 0,003 Zinn (nach ihm ist das Arsen als Arsensäure in diesem Ocker enthalten); in dem des Alexisbrunnens (Trinkquelle) auf 53,9 bis 55,8 Eisenoxyd 0,025 Arsen und 0,001 Kupfer und Zinn. Bley und Diesel (3) fanden in 100 lufttrocknem Ocker vom Alexisbad (Badequelle) am Harz 0,9215 arsenige Säure mit Spuren von Antimon, in solchem von dem Alexisbrunnen (Trinkquelle) 0,1125, aber kein Antimon; letzterer Ocker enthält nach ihnen auch Zink. Fischer (4) in Ovelgönne fand Arsen und Kupfer in dem Ocker des Wildunger Sauerbrunnens. Van Kerckhoff fand Arsen, Antimon, Mangan, Kupfer und Zinn in dem Mineralwasser von Mondorff bei Luxemburg (vergl. Seite 1002).

In Beziehung auf französische Mineralwasser fand Flandin (5) in dem eisenhaltigen Wasser von Passy bei Paris weder Arsen noch Kupfer; ebensowenig Chatin (6) in diesem, wohl aber in dem von Trianon, und zwar in 2500 Liter (denen etwa 1 Kilogramm Ocker entspricht) 28 bis 30 Milligramm Arsen; Chatin glaubte, das Vorkommen von Arsen könne auf diejenigen eisenhaltigen Wasser beschränkt sein, welche kohlens. Eisenoxydul ent-

(1) Arch. Pharm. [2] LI, 145; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 719. (2) Pogg. Ann. LXXII, 571; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 14. Die vollständige Analyse vergl. S. 1012. — (3) Arch. Pharm. [2] LII, 268. — (4) Arch. Pharm. [2] LII, 263. — (5) Compt. rend. XXIII, 635. — (6) Compt. rend. XXIII, 931; J. chim. méd. [3] III, 3; Ann. ch. phys. [3] XXII, 327.

halten (wie das von Trianon), und in denen fehlen, welche das Eisen als schwefels. Eisenoxydul enthalten (wie das von Passy). Chevallier (1) fand in dem Ocker der Quellen von Forges unwägbare Spuren von Kupfer, aber kein Arsen; Spuren von Arsen Lemonnier (2) in dem Ocker der eisenhaltigen Quelle zu Bagnères de Bigorre in den Pyrenäen, O. Henry (3) in dem Ocker der Quelle von Cassėjouls (Dep. des Aveyron), und Langlois (4) in dem Ocker und dem durch Verdampfung erhaltenen Rückstand des Wassers einer eisenhaltigen Quelle in der Nähe von Metz. Chevallier und Schauefele (5) fanden 0,0015 Grm. Arsensäure in dem Rückstand von 2,5 Liter Wasser einer Mineralquelle zu Bussang in den Vogesen, Arsen und sehr wenig Kupfer in dem Ocker derselben; Spuren von Arsen in dem Mineralwasser von Chatenois (Kestenholzer-Bad) und Niederbronn (Dep. Niederrhein), von Sulzbach, Sulzmatt und Watweiler (Dep. Oberrhein), erheblichere Quantitäten in den Ockerabsätzen dieser Quellen; sie geben eine Zusammenstellung der Mineralquellen, hauptsächlich der französischen, in Beziehung auf Arsengehalt, in welchen derselbe noch für viele namentlich nach Versuchen von Chevallier und Gobley angezeigt wird. Letztere (6) fanden Arsen in dem Ocker, nicht in dem Verdampfungsrückstand, des Wassers von Cransac (Dep. Aveyron); Spuren von Kupfer, kein Arsen, in dem Ocker von Chateau-Thierry (Aisne); Arsen in dem Ocker von Royat (Puy-de-Dome); Spuren von Arsen und Kupfer in dem Ocker von Hermonville (Marne), von Kupfer in dem Ocker von Pargny, von Arsen in dem Wasser von Hauterive (Allier), in dem Ocker von Martigné-Briant (Maine-

Arsen, Kupfer u. s. w. in Mineralwasser.

(1) J. chim. méd. [3] III, 3. — (2) Compt. rend. XXIV, 629; J. chim. méd. [3] III, 381; J. pr. Chem. XLI, 351. — (3) J. pharm. [3] XII, 241; Pharm. Centr. 1847, 879. — (4) J. chim. méd. [3] IV, 405. — (5) J. chim. méd. [3] IV, 401; theilweise Compt. rend. XXV, 750; Pharm. Centr. 1848, 79. — (6) J. pharm. [3] XIII, 324; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 510.

Arsen, Kupfer u. s. w. in Mineralwassern.

et-Loire), kaum in dem Wasser aber mehr in dem Ocker von Fenu (Maine-et-Loire), in dem Wasser und dem Ocker von Provins (Seine-et-Marne); weder Arsen noch Kupfer in dem Ocker von Amiens (Somme); Spuren von Kupfer in dem Ocker von Candé (Vienne); weder Arsen noch Kupfer in dem Wasser von St. Remy-l'Honoré (Seine-et-Oise); Arsen in dem Wasser von Vichy (Allier), Mont-Dore und Saint-Mart (Puy-de-Dome); Arsen weder in dem Wasser noch in dem Ocker von Saint-Allyre (Puy-de-Dome), nicht in dem Wasser aber in dem Ocker von Jaude (Puy-de-Dome); Arsen nicht in dem Wasser von St. Amand (Nord) aber in dem von Plombières; Arsen in dem Wasser und dem Ocker (hier auch Kupfer) von Bourbonne-les-Bains (Haute-Marne), und in dem Ocker aller Quellen von Spa. — Girardin (1) fand sowohl in dem Wasser als dem Ocker der eisenhaltigen Quellen St. Paul und la Maréquerie zu Rouen weder Arsen noch Kupfer; E. Marchand (2) in dem Ocker der Quelle von Valmont kein Arsen, aber geringe Spuren von Kupfer. — Einige hierher gehörige Bestimmungen von Filhol finden sich in der oben (Seite 1012) gegebenen Zusammenstellung der Analysen von Quellenabsätzen (Ockern).

(1) J. chim. méd. [3] IV, 643. — (2) J. chim. méd. [3] IV, 693.

Technische Chemie.

Karsten (1) hat es versucht, die Grenze des Kohlenstoffgehaltes zu ermitteln, welche die Carburete des Eisens in diejenigen drei Kategorien trennt, die man technisch als Gufs- oder Roheisen, Stahl und Stabeisen unterscheidet. Als Ausgangspunkt und obere Grenze diente ihm ein aus Spatheisenstein mit Holzkohle erblasenes Spiegeleisen, welches nur gebundenen Kohlenstoff enthielt; er bestimmte diesen, um den Einflufs der Methode zu eliminiren, mit folgenden Mitteln und Resultaten : Metalle und Legirungen. Kohlenstoff im Eisen.

Durch Verbrennung mit Kupferoxyd	= 4,2835	pC.
„ mit chlors. Kali und chroms. Blei	= 5,7046	„
„ „ „	= 5,6987	„
Mit Kupferchlorid	= 5,5523	„
„ „	= 5,6978	„
Mit Eisenchlorid (sublimirtem)	= 5,4232	„
„ „ (auf nassem Weg bereitetem) .	= 5,2867	„
Mit Chlorsilber	= 5,6056	„
„ „	= 5,7234	„
Mittel der 9 Analysen	= 5,4417	„

oder mit Weglassung der ersten Analyse = 5,5865 pC. Kohlenstoff. — Bis herab auf 2,3 pC. hat das Eisen noch

(1) Aus den Berichten der Berl. Akad. in J. pr. Chem. XL, 229; Dingl. pol. J. CIV, 39; J. pharm. [3] XII, 139. Man vergl. damit die Analysen von amerikanischem Gufs- und Stabeisen von Svanberg in Berzelius' Jahresber. XXVI, 198.

die Eigenschaft des Roheisens, insbesondere die Fähigkeit bei langsamem Erkalten Graphit abzusondern. Eisen von 2 pC. ist noch nicht, von 1,9 pC. kaum schmiedbar, also schon Stahl aber noch nicht schweifsbar; bei 1,75 pC. ist die Schweifsbarkeit noch gering. Diese nimmt mit abnehmender Härte zu. Der Kohlenstoffgehalt von 1,4 bis 1,5 pC. bezeichnet das gemeinschaftliche Maximum der Härte und Festigkeit. Eisen mit 0,5 Kohlenstoff ist ein sehr weicher Stahl, und bildet die Grenze zwischen diesem (d. h. Eisen, welches sich noch härten läfst) und Stabeisen. Diese Grenzen liegen merklich höher, wenn das Eisen rein ist; sie liegen tiefer, wenn es mit Silicium, Schwefel und Phosphor behaftet ist.

Phosphor und Arsen im Eisen.

Schafhäutl (1) macht darauf aufmerksam, dafs Arsen und Phosphor nur selten in Gufs-, Stabeisen und Stahl fehlen, wie ihn zahlreiche Analysen belehrt haben. Er bringt dies in Zusammenhang mit dem neuerdings beobachteten Arsengehalt der Eisenerze und Mineralwasser, und hält dies für um so wahrscheinlicher, als es ihm zuerst gelungen ist, in den Eisensorten auch Zinn und Antimon nachzuweisen. Er hebt endlich hervor, dafs das berühmte Dannemora- und das treffliche Low-Moor-Eisen von England ihre Güte einem Arsengehalt, und dafs das vorzügliche russische sogenannte C C N D Eisen (von Demidoff's Eisenwerken bei Nischnetagilsk) sie einem Phosphorgehalt mit verdanke.

Verhüttung von Kupfererz.

A. Parkes (2) hat ein Patent für einige Verbesserungen in der Verhüttung der Kupfererze (und ähnlicher Schwefelmetalle) erhalten. In dem ersten Theil desselben empfiehlt er als Zuschläge beim Steinschmelzen Gyps, Glaubersalz, schwefels. Kali, oder Schwerspath. — Im zweiten Theil beschreibt er die Reduction des Kupfersteins vermittelst Kupferoxyd, oder kohlens. Kupferoxyd, deren Wirkung durch einen Flufs [Chlorcalcium oder Chlorbaryum (!)] unterstützt werden soll.

(1) J. pr. Chem. XL, 304. — (2) Chem. Gaz. 1848, 491.

Kupferprocefs durch Niederschlagen mit Eisen.

Ein wichtiger Fortschritt in der Verhüttung der Kupfererze ist durch die Erfindung von Rivot und Phillips (1), eine Umänderung des Verfahrens von Napier (2), geschehen. Letzterer hatte vor einigen Jahren vorgeschlagen, das Kupfer aus den in einem Graphittiegel geschmolzenen Erzen durch den galvanischen Strom niederzuschlagen, und brachte zu dem Ende den negativen Pol einer Batterie mit dem Graphit, den positiven Pol mit dem Schmelzproduct durch eine Eisenplatte in Verbindung. — Die in der *Ecole des mines* in Paris angestellten zahlreichen Versuche über diese Methode belehrten R. und Ph., dafs das Eisen schon ohne Beihülfe des Stroms das Kupfer aus im rothglühenden Flufs befindlichen Silicaten, gerade wie aus den Salzlösungen in der Kälte, niederschlägt. Indem sie diese Erfahrung praktisch zu machen strebten, hatten sie zunächst dem grofsen Aufwand an Eisen zu begegnen, den die Niederschlagung erheischte. Nachdem sie ermittelt hatten, dafs Eisenoxydul als Silicat in der oxydirenden Flamme des Flammofens noch leichter in Oxyd übergeht als in den wässerigen Auflösungen seiner Salze an der Luft, und dafs ferner das metallische Eisen auf das Kupfer des durch die Schmelzung erzeugten (aus Kalk, Eisen und Kupfer bestehenden) Silicats durchaus nicht einwirkt, bevor der ganze Eisengehalt desselben in den Zustand des Oxyduls übergegangen ist : kamen sie auf die fruchtbare Idee, die Reduction zum gröfseren Theil durch Kohle zu bewerkstelligen und durch metallisches Eisen zu vollenden. Man brauchte von da an nur noch 15 pC. Eisen vom Gewicht des Kupfers.

Das Verfahren in der Ausbildung, die es von den Erfindern erhalten hat, ist dieses. Die unter Mühlsteinen zu feinem Sand aufbereiteten Erze (Kiese) werden im Flammofen geröstet, und alsdann bis zur Zersetzung der

(1) Compt. rend. XXIV, 617; Dingl. pol. J. CV, 187. Bericht von Pelouze darüber : Compt. rend. XXV, 739; Dingl. pol. J. CVII, 121; Bull. Soc. d'enc. 1848, 352. — (2) Vergl. Dingl. pol. J. XCVII, 293.

schwefels. Salze erhitzt; es gelingt auf diese Art, den Schwefel fast vollständig auszutreiben. Es erfolgt nunmehr das Verschmelzen des mit hinreichendem Flufsmittel und Kalk beschickten Gahrrostes im Flammofen, unter Zusatz von magerer Steinkohle in kleinen Stücken. Die Schmelzung, welche rasch verlaufen mufs, liefert zwei Producte, reducirtes Kupfer zu unterst und eine daraufschwimmende Schlackenmasse oder Silicat (das Bad), welche den Rest des Kupfers, ziemlich constant 2 bis 2¼ Tausendtel (? wohl pC.) gebunden enthält. Dieser Rest ist es, der schliefslich durch schräg eingetauchte Eisenstangen niedergeschlagen wird, was bei einer Beschickung von 4 bis 5 Ctr. 3 bis 4 Stunden dauert. Die entkupferte abgestochene Schlacke enthält noch 0,005 bis 0,0065 Kupfer; das abgestochene Kupfer 0,004 Eisen und Schwefel, und mufs noch gahr gemacht werden. — Es berechnet sich für gleiche Umstände eine Ersparnifs des Ausbringens von ungefähr 17 pC.

Fremde Metalle im Kupfer.

Max, Herzog von Leuchtenberg (1), hat den von ihm schon früher untersuchten schwarzen Niederschlag — welcher sich an der Anode bei der Zersetzung des Kupfervitriols durch den galvanischen Strom bildet — einer genaueren Prüfung unterworfen. Es besteht dieser Niederschlag aus Schwefel, Selen (von der Schwefelsäure), Arsen, Zinn (zum Theil aus den Löthungen), Gold, Silber, Kupfer und Eisen, welche mit den angedeuteten Ausnahmen aus dem Kupfer stammen. Mit schwarzem Flufs geschmolzen gaben 22 Pfd. Niederschlag 8 Pfd. einer Legirung, welche in 100 Theilen aus 90,2 Silber, 4,8 Gold, 2,2 Platin (früher der Beobachtung entgangen) und 2,8 auf der Kapelle verschlackbarer Metalle zusammengesetzt war. — Dieser Befund liefert einen neuen Beweis für die grofse Verbreitung der edlen Metalle, besonders des Platins, und ihr Vorkommen mit

(1) Petersb. Acad. Bull. VI, 129; Dingl. pol. J. CVI, 35.

den Kupfererzen. — Später (1) hat derselbe eine mittlere Probe dieses Absatzes einer ausführlichen Analyse unterworfen, und in 100 Th. gefunden :

Sand	1,90	Platin	0,44	Kupfer	9,24	Vanadium	0,64
Antimon	9,22	Gold	0,98	Eisen	0,30	Schwefel	2,46
Zinn	33,50	Silber	4,54	Nickel	2,26	Selen	1,27
Arsen	7,40	Blei	0,15	Kobalt	0,86	Sauerstoff	24,82

Kersten (2) hat mehrere Sorten von Zinn auf die verunreinigenden Metalle untersucht. Nach den früheren Beobachtungen und den seinigen sind diese Metalle : Eisen, Kupfer, Arsen, Antimon; selten Zink, Blei, Wismuth, Molybdän, Wolfram und Mangan. Zinn.

1) Sogenanntes Abgangszinn vom Altenberger Zwitterstock. Die qualitative Prüfung ergab in dem in Salzsäure löslichen Theil : Zinn, Eisen und Spur von Mangan; — in dem unlöslichen Theil : Wismuth, Kupfer mit Spur von Arsen, Wolfram und Antimon, aber keinen Schwefel.

2) Peruanisches Zinn; hart und spröde, graulich weifs, von geringem Glanz. Es fand sich qualitativ in dem in Salzsäure löslichen Theil : Zinn, Blei und Eisen; — im unlöslichen Theil : Antimon, Spuren von Kupfer und von Arsen.

Die quantitative Analyse beider Sorten ergab in 100 Theilen :

Nr. 1.	
reines Zinn	97,83
in Salzsäure unlösl. Rückstand	1,90
Eisen	0,11
	99,84

Nr. 2.	
Zinn	93,50
Antimon mit Spuren von Kupfer und Arsen	3,76
Blei	2,76
Eisen	0,07
	100,09

Es sind in Mexiko zwei neue Arten zum Ausbringen der Silbererze ohne Quecksilber eingeführt worden, welche das herrschende kostspielige Verfahren zu verdrängen Ausbringen des Silbers ohne Quecksilber.

(1) Petersb. Acad. Bull. VII, 218; Dingl. pol. J. CXI, 136; J. pr. Chem. XLV, 460. — (2) Dingl. pol. J. CVIII, 25.

drohen (1). Es sind diese die Erfindung eines Deutschen, Ziervogel (unseres Wissens zuerst im Mansfeldschen zur Ausführung gebracht). Nach der ersten Art werden die Erze mit Kochsalz geröstet, das entstandene Chorsilber mittelst einer heifsen Kochsalzlösung aufgelöst und diese Lösung mit metallischem Kupfer gefällt. — Nach der zweiten Methode werden die Erze durch die Röstung in schwefels. Salze verwandelt, diese ausgezogen und die Lösung ebenfalls mit Kupfer niedergeschlagen.

Nasse Versilberung.

Eine einfache und leicht auszuführende Versilberung auf nassem Weg (ohne Galvanismus) hat Stein in Dresden (2) angegeben. Man soll 1 Theil Silbersalpeter mit 3 Th. Cyankalium (nach Liebig's Vorschrift) zusammenreiben und soviel Wasser zusetzen, dafs ein mäfsig dicker Brei entsteht. Dieser Brei wird mit einem wollenen Lappen rasch und gleichförmig aufgerieben, worauf die Versilberung von selbst zum Vorschein kommt. Diese angeblich sehr schöne Versilberung haftet nicht so fest, dafs sie mit Trippel oder Kreide stark gerieben werden kann.

Roseleur und Lavaux (3) empfehlen für denselben Zweck und gleiche Art der Ausführung ein Bad aus 100 Theilen schwefligs. Natron und 15 Theilen irgend eines Silbersalzes. Dieses Bad wirkt auf die zu versilbernden Gegenstände aus Kupfer oder dessen Legirungen theils durch Austausch des Silbers gegen Kupfer, theils durch Reduction von Silber durch die schweflige Säure. Diese wenig dauerhafte Versilberung eignet sich nur für kleine Bijouteriewaaren. — Als Bad zum Vergolden durch blofses Eintauchen empfehlen dieselben eine Auflösung von Goldchlorid oder Goldoxyd in einem pyrophosphors. Alkali. Die Gegenstände sollen sich fast augenblicklich vergolden, während in einem ähnlichen Bade aus dreibasisch-phosphors. Alkali gar keine Vergoldung erfolgt.

(1) Moniteur industriel 1847, 1165; Dingl. pol. J. CVI, 75. — (2) Pol. Centr. 1847, 11. Lieferung; Dingl. pol. J. CV, 27. — (3) Technologiste 1847, 341; Dingl. pol. J. CV, 29.

Die Vergoldung der Räder von Uhren hatte bisher unübersteigliche Schwierigkeiten, weil die bekannten Vergoldungsarten die stählernen Getriebe entweder mitvergolden oder angreifen. Letzteres findet insbesondere bei der seither üblichen Anquickung zum Behuf der Feuervergoldung statt. Es ist nun Ph. Plantamour (1) gelungen, eine Anquickflüssigkeit zusammenzusetzen, welche durch ihre alkalische Beschaffenheit zugleich die Räder reinigt und anquickt, beides ohne die Stahlgetriebe im mindesten anzugreifen. Er löst Quecksilber in Salpetersäure, und versetzt die Lösung so lange mit Ammoniak, bis der anfangs gebildete Niederschlag wieder aufgelöst ist. Dies geschieht rasch, wenn ein Ueberschufs von Säure, also salpeters. Ammoniak, vorhanden ist, worin sich das gebildete Doppelsalz leicht löst. In diese Lösung taucht man die Räder ohne weiteres mehrere Minuten; das überschüssige Ammoniak beseitigt die fette Unreinigkeit der Oberfläche, worauf die Verquickung des gelben Metalls erfolgt. Die verquickten Gegenstände überzieht man noch nafs mit Goldamalgam und erhitzt sie über einer Spirituslampe, am besten auf einer Trommel, welche mit Oeffnungen zum Einstecken der Getriebe versehen ist. Auf diese Art vermeidet man das Heifswerden und Weichwerden der Stahltheile. Vergoldung.

Die gewöhnliche Verzinnung von Blech hat den Fehler zu grofser Weichheit und Leichtflüssigkeit; diese können nach Budy und Lammatsch (2) vermieden werden, wenn man das Zinn mit $\frac{1}{18}$ Nickel legirt. Der höhere Preis dieser Legirung soll sich dadurch compensiren, dafs man nur halb soviel brauche. Blechverzinnung.

Zu dem von Mohr vorgeschlagenen Verfahren, chemische Porcellan- und Glasgeräthe mit einem galvanisch niedergeschlagenen Kupferüberzug zu versehen, hat Els- Verkupferung von Glas und Porcellan.

(1) Arch. ph. nat. V, 60; Compt. rend. XXIV, 784; Dingl. pol. J. CV, 34; J. pharm. [3] XII, 297. — (2) Aus dem Brevet d'Invention in Pol. Centr. 1848, 530; Dingl. pol. J. CIX, 315.

Verkupferung von Glas und Porcellan.

ner (1) einige Verbesserungen angegeben. Sie betreffen zunächst den Ersatz des zu theuren Kopalfirnisses (womit der leitende Ueberzug angebracht wird) durch einen wohlfeileren Firnifs, welcher aus 2 Th. Asphalt und 1 Th. Mastix besteht, beide zusammengeschmolzen und in Terpenthinöl zu Syrupconsistenz aufgelöst. Ebenso ersetzt Elsner den leitenden Ueberzug aus Blattgold, Bronzepulver oder Messingfeile durch Graphitpulver. Um endlich zu verhindern, dafs sich der Kupferüberzug von Gegenständen oder Theilen flacher, nicht geschlossener Formen als Kugelmütze ablöst (wie z. B. bei Porcellanschalen regelmäfsig geschieht), macht Elsner die Oberfläche durch Aetzen mit Flufssäure rauh. Bei kleineren Gegenständen wird dies in gewöhnlicher Weise, bei gröfseren durch Bestreichen mit einem Brei aus Flufsspath und Schwefelsäure bewerkstelligt. — Wenn mittelst dieses Verfahrens Schalen von Kupfer erzeugt werden, also die Glas- oder Porcellangefäfse nur als Formen dienen sollen, unterläfst man natürlich das Anätzen mit Flufssäure, und wählt, um eine blanke, vergoldbare Oberfläche zu erhalten, statt des Graphits zum leitend machen feinzertheiltes Kupfer, welches man aus einer Kupferlösung mittelst Zink fällt.

Verkupferung von Eisen.

Nach H. Reinsch (2) soll die, bekanntlich äufserst locker haftende, Ueberkupferung des Eisens, wie man sie durch Eintauchen in Kupfervitriol erhält, sehr dauerhaft, polirbar, von beliebiger Dicke und zu allen technischen Zwecken brauchbar nach folgendem Verfahren hergestellt werden können. Salzsäure wird mit 3 Vol. Wasser verdünnt, in diese einige Tropfen Kupfervitriollösung gebracht, und in diese Flüssigkeit das vorher mit Weinstein und Kohlenpulver blank gescheuerte Eisen einige Secunden eingetaucht. Man reibt nun das Eisen mit einem Lappen ab, setzt etwas mehr Kupferlösung zu und legt das Eisen

(1) Verh. Gew. Bef. Pr. 1847, Novbr. u. Decbr. 174. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XVI, 337.

wieder in die Flüssigkeit, womit man so lange fortfährt, bis der Ueberzug die gehörige Dicke besitzt.

Verbleien von Eisen u. Stahl.

Eine neue Methode, Eisen und Stahl zu verbleien, ist von Parkes (1) angegeben worden. Man soll die vollkommen gescheuerten Arbeitstücke in ein Bad von einer dieser Legirungen : 9 Blei mit 3 Antimon, oder 9 Blei mit 1 Zinn und 1 Antimon, eintauchen, deren Oberfläche mit geschmolzenem Chlorbaryum, oder Kochsalz, oder einer Mischung von beiden bedeckt ist.

Aetzflüssigkeit für Kupfer und Stahl.

Ein grofser Uebelstand beim Aetzen in Kupfer und Stahl mit Salpetersäure ist bekanntlich die damit verbundene Gasentwickelung. Um diesen zu beseitigen haben Schwarz und Böhme (2) folgende Aetzflüssigkeiten vorgeschlagen. — *Für Stahl :* 10 Th. (40 pCtige) rauchende, käufliche Salzsäure mit 70 Th. Wasser verdünnt, versetze man mit einer siedenden Lösung von 2 Th. chlors. Kali mit 20 Th. Wasser. Die Flüssigkeit hat einen schwachen Chlorgeruch und wird für die Anwendung mit 100 bis 200 Th. Wasser verdünnt. — *Für Kupfer :* Man löse 2 Th. Jod und 5 Th. Jodkalium in 40 Th. Wasser, für schwächere Wirkungen in der doppelten Menge Wasser. — Beide Flüssigkeiten sollen allen Anforderungen, selbst bei den feinsten Linien, entsprechen.

Goldscheiderei mit Schwefelsäure.

Die Goldscheidung mittelst Schwefelsäure ist von M. Pettenkofer (3) in einer musterhaften Arbeit wissenschaftlich beleuchtet worden, welche unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand wesentlich durch die Entdeckung des Platins im Scheidegold und durch die Ermittelung gewisser Erscheinungen vermehrt haben, welche die Abscheidung der letzten Antheile Silber durch Schwefelsäure verhindern.

Bekanntlich mufs der Goldgehalt von 16 Th. Scheidegut zwischen 4 und 3 Th. betragen und das Silber wenig-

(1) Chem. Gaz. 1849, 492. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 63; Dingl. pol. J. CIX, 313. — (3) Dingl. pol. J. CIV, 118.

Goldscheiderei mit Schwefelsäure.

stens $\frac{2}{3}$ der Legirung ausmachen, wenn das Feinmachen am leichtesten von Statten gehen soll. Dafs der Goldgehalt diese obere Grenze hat, ist vorauszusehen; viel auffallender ist es, dafs nach der Erfahrung aller Practiker der Goldgehalt auch eine untere Grenze hat, und dafs die Abscheidung des Silbers durch Schwefelsäure um so gröfsere Schwierigkeit hat, je mehr der Goldgehalt unter diese Grenze sinkt. Aehnliche Beobachtungen hat man schon früher bei der Scheidung mittelst Salpetersäure gemacht. Pettenkofer hat die seinigen in der Scheideanstalt zu München angestellt, wo man das Gold der Kronenthaler (0,0007 ihres Gewichts) durch Auflösen derselben in Schwefelsäure und gufseisernen Kesseln scheidet. Die Scheidung geht anfangs rasch vorwärts bis zu 958 bis 960 Tausendtel Feingehalt; nur durch einen grofsen Ueberschufs von Säure und anhaltendes Kochen kann derselbe auf 970 bis 972 Tausendtel, aber niemals weiter gebracht werden. Bei einer besonders gemachten Probe war dazu ein achtmaliges Auskochen erforderlich, und selbst durch 4 weitere Operationen konnte der Feingehalt nicht um $\frac{1}{4}$ Tausendtel erhöht werden. In der Praxis pflegte man sich dadurch in der Weise zu helfen, dafs man das Scheidegold mit Salpeter schmolz, den Regulus aufs neue in günstigem Verhältnisse mit Silber legirte und einer neuen Scheidung unterwarf — die nicht selten auf dieselbe Schwierigkeit führte.

Aus dem Scheidegold der ersten Scheidung können geringe Mengen von schwefels. Bleioxyd, basisch-schwefels. Eisenoxyd und Spuren von Schwefelkupfer durch Digestion mit kohlens. Natron, Auswaschen und Behandeln mit Salpetersäure geschieden werden. Der Rückstand gab im Durchschnitt mehrerer Bestimmungen 97,0 pC. Gold, 2,8 Silber und 0,2 *Platin*, bei dem Glühen in Wasserstoff nur Spuren von Chlor und Schwefel; auch konnte in der Lösung durch Königswasser weder Phosphor noch Arsen nachgewiesen werden. Das Silber ist mithin *regulinisch* in dem Scheidegold enthalten. Es kann daraus weder durch

Goldscheiderei mit Schwefelsäure.

kochende Schwefelsäure, noch durch kochende Salpetersäure im mindesten gelöst werden. Nach der Behandlung mit Eisenchloridlösung zieht Ammoniak keine Spur von Chlorsilber aus. Noch auffallender ist die Thatsache, dafs man über dieses Scheidegold zu wiederholtenmalen Schwefel abdestilliren kann, ohne dafs Schwefelsilber gebildet wird; am auffallendsten ist sein Verhalten gegen kochende Schwefelsäure, welcher gepulvertes zweifach-chroms. Kali zugesetzt wird. Es löst sich alsdann, unter Bildung von Chromoxyd, reichlich Gold auf, während Silber und Platin unangegriffen bleiben.

Pettenkofer zieht aus diesen Erscheinungen den Schlufs, dafs das Silber im Scheidegolde *mit anderen Eigenschaften*, als seinen gewöhnlichen zurückgehalten werde; spricht sich jedoch nicht weiter darüber aus, ob man hier an amorphes Silber im Gegensatz zu dem gewöhnlichen, oder an eine schwer zersetzbare Legirung in bestimmten chemischen Proportionen zu denken hat; letzteres ist nicht eben wahrscheinlich, weil im Scheidegold auf 1 Aeq. Silber 19 Aeq. Gold kommen. — Jener Zustand des Silbers wird zwar durch Gold allein hervorgebracht, aber durch den Platingehalt verstärkt.

Das einzige wirksame Agens, um dieses Silber aufzulösen, hat Pettenkofer in den zweifach-schwefels. Alkalien gefunden, und dadurch der practischen Scheiderei einen sehr grofsen Dienst geleistet. Die Schwefelsäure, welche bei 326° siedet, kann man auf diese Weise, indem man sie als zweites Aequivalent einem schwefels. Alkali hinzufügt, bei der Glühhitze einwirken lassen. Scheidegold, bis auf 3,0 pC. entsilbert, enthielt nach dieser Behandlung noch 0,6 Silber. Das schwefels. Natron ist seiner Löslichkeit und Wohlfeilheit wegen vorzuziehen. Am besten mengt man das Scheidegold mit ¼ trocknem Glaubersalz in einem eisernen Kessel, giefst das zweite Aeq. (0,7 des Glaubersalzes) Schwefelsäurehydrat hinzu, und erhitzt bis das Salz in Flufs kommt. Es bildet sich unter Entweichen von schwefliger Säure (und Salzsäure aus dem anhängen-

Goldscheiderei mit Schwefelsäure.

den Kochsalz) schwefels. Silberoxyd und Schwefelsäure geht weg, wobei die Masse sich zusammenballt, was man durch Umrühren zu verhindern sucht. Das schwefels. Salz ist gröfstentheils neutral geworden, und man braucht nur, um den Rest des Silbers zu lösen, einfach die Procedur zu wiederholen, erhitzt aber nur so lange, bis etwa die Hälfte neutral geworden ist. Um endlich das Scheidegold aus der Masse abzuscheiden, kocht man diese mit Schwefelsäure wie gewöhnlich; es löst sich das schwefels. Natron und schwefels. Silberoxyd, worauf der Rückstand gewaschen, getrocknet und mit Salpeter geschmolzen wird. Die Operation dauert, mit 20 bis 24 Mark vorgenommen, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden, und liefert nach der ersten Schmelzung Gold von 994, nach der zweiten von 998 bis 990 Tausendtel Feingehalt; der gute und bequeme Verlauf derselben hängt sehr von dem Glaubersalzverhältnifs und der Temperatur ab, welche die Glühhitze nicht ganz erreichen soll.

Es lag nahe, auf Grund vorstehender Erfahrungen die sogenannte Quartation einer experimentellen Kritik zu unterziehen; diese führte den Verfasser auf die zwei Hauptsätze: 1) dafs bei der Scheidung mit Salpetersäure das Verhältnifs von 3 Silber zu 1 Gold keine Naturnothwendigkeit ist, sondern die Probe bei einem Verhältnifs des Silberzusatzes bis herab auf 1,75 Th. Silber noch scharf bleibt (von den Verhältnissen, welche ungefähr $AuAg_2$ entsprechen, war dies schon durch Kandelhardt und Chaudet bekannt); 2) dafs das durch die Quart geschiedene Gold um so silberhaltiger ausfällt, je mehr die Menge des Silbers, von der angegebenen Grenze an, gegen die des Goldes steigt.

Mit der Entdeckung des Platingehaltes im Scheidegold durch Pettenkofer ist auch der Schlüssel zu der in allen Scheidereien gemachten Erfahrung geliefert, dafs dieses Product sich nie gehörig fein und weich zeigt, wenn es nicht vorher mit Salpeter geschmolzen wird. Der schmelzende Salpeter oxydirt bekanntlich das Platin leicht. Mit dem Platin geht indessen auch eine sehr bemerkliche

Menge Gold in die Schlacke, denn obgleich das Gold an und für sich sehr schwer von Salpeter angegriffen wird, so geschieht dies doch bei Gegenwart von Platin in hohem Grade. Es kann sich aber auch treffen, wie beim Scheidegold, dafs ein Theil des Platins, durch die Gegenwart des Silbers geschützt, im Gold bleibt (1 bis 2 Tausendtel). Die bei der Schmelzung mit Salpeter fallenden Schlacken hinterlassen, mit Wasser behandelt, ein graues zartes Pulver, enthaltend : Thonerde, Kieselerde und Kali, etwas Blei-, Kupfer-, Eisenoxyd, nebst Platin- und Goldoxyd und eingemengtem metallischen Gold. Man pflegte bisher dieses Pulver (die ausgelaugte Schlacke) zu schlämmen, um das regulinische Gold zu gewinnen und unter die Krätze zu werfen. Diese Schlammrückstände enthalten aber nach Pettenkofer 19 bis 20 pC. und oft mehr Gold, 2,5 bis 3,5 pC. Platin und etwas Silber, welche man wegen der Leichtigkeit der Rückstände nicht darin vermuthet hatte noch durch Amalgamation ausziehen konnte. Eine nach des Verfassers Methode (vergl. Dingl. pol. Journ. C, 459) angestellte Schmelzprobe mit Bleizucker lieferte von 5 Grm. ausgelaugtem und getrocknetem Schlackenrückstand einen Bleikönig, der auf der Kapelle einen 1,5 bis 2 Grm. schweren, platinhaltigen Blick hinterliefs. — Da eine Scheiderei, die jährlich 6 bis 800 Mark Gold liefert, in diesen Schlacken mehrere Mark Gold und 3 bis 4 Mark Platin verliert, so ist ein anderer Weg für die Zugutmachung als der bisherige erforderlich, welchen Pettenkofer zu ermitteln versprochen hat.

Goldscheiderei mit Schwefelsäure.

Aus den umfassenden ihm zu Gebote stehenden Erfahrungen geht hervor, dafs alles im Verkehr befindliche Silber (mit Ausnahme des aus den Scheidereien stammenden) platinhaltig ist; diefs beweifst insbesondere der Platingehalt der älteren Münzen (Brabanter Thaler), welche zu einer Zeit geprägt sind, in welcher noch keinerlei Anwendung des Platins statt hatte. — Bei der geringen Affinität des Platins zum Quecksilber mufs das Platin, nach der

Amalgamation der Gold- und Silberkrätze in der Krätzmühle, in den Rückständen (Krätznachsand) angereichert zurückbleiben. Wirklich erhielt Pettenkofer von zwei Proben Nachsand 0,017 und 0,01 pC. Platin.

Es bedarf kaum der ausdrücklichen Erwähnung, dafs durch den Platingehalt der Werth des Silbers aus Krätznachsand um ein merkliches (um 5½ pC.) erhöht wird.

Hydrostat. Silberprobe.

Karmarsch (1) suchte für diejenigen Fälle der Anwendung, für welche die Silberprobe auf der Muffel und dem nassen Weg, wegen der nothwendigen Apparate und Handfertigkeit, nicht zulässig sind — eine einfachere und dabei genauere als die Strichprobe, die *hydrostatische*, zu substituiren. Sie soll durch blofse Bestimmung des spec. Gewichts einer Silber-Kupferlegirung den Feingehalt angeben. Karmarsch fand bei den Voruntersuchungen über die Einflüsse auf das spec. Gewicht der Silberlegirungen, dafs Kupfer und Silber sich beim Legiren ausdehnen, und zwar um ⅓ pC. beim 13löthigen, um ⅙ pC. beim 11löthigen und um ¼ pC. beim 9löthigen Silber, und dafs ausgewalztes Feinsilber beim Prägen um ⅛ pC. seines Volums, 9löthiges Silber um $\frac{1}{100}$ pC. verdichtet wird und so die übrigen Legirungen nach Verhältnifs ihres Feingehaltes. Allgemein ist daher eine Legirung um so dichter, je mehr sie dem mechanischen Druck unterworfen war; der Grad dieser Verdichtung ist verschieden nach der Löthigkeit und compensirt die Ausdehnung beim Legiren nur zum kleineren Theil. Schon darin liegt eine Unsicherheit in der Basis der hydrostatischen Probe, welche den Verfasser bestimmt hat, von gegossenem und wenig bearbeitetem Silber zu abstrahiren und sich ausschliefslich an das geprägte Silber zu halten, wobei sie gerade am wenigsten Bedürfnifs ist. Auch sind gröfsere Gegenstände durch ihr Volum (wenn man sie nicht zerschneiden will), und

(1) Mittheilungen des Gewerbvereins für Hannover, 1847, 55. Lieferung (vergl. das Citat 1) auf S. 1034).

unreine oder gelöthete Sachen (wegen der fremden Metalle) ausgeschlossen. Endlich setzt die Genauigkeit der Probe die Abwesenheit von nichtsilberhaltigen Theilen und streng genommen auch der weifsgesottenen Oberfläche voraus. Hydrostat. Silberprobe.

Wenn in einer Mark (= 288 Grän) Kupfer ein Grän durch reines Silber ersetzt wird, so wird sich das spec. Gewicht der Legirung um $\frac{1}{288}$ der Differenz zwischen dem spec. Gewicht des Silbers und dem des Kupfers vermehren (1). Ist daher das spec. Gewicht des Kupfers = K, diese Vermehrung = p, so hat man für das spec. Gewicht der Legirung L im vorliegenden Fall L = K + p, allgemein L = K + np, wenn n den jedesmaligen Feingehalt bezeichnet und vorausgesetzt, dafs keine Verdichtung stattfindet. Die Gröfsen K und p können nicht aus dem bekannten spec. Gewicht des Silbers und Kupfers bestimmt werden, theils weil diese Gröfsen zu schwankend sind, theils wegen der Verdichtung. Karmarsch hat darum eine Reihe Wägungen von Legirungen verschiedenen, aber genau bekannten Feingehaltes angestellt, und benutzt die Mittelzahlen und die äufsersten spec. Gewichte, um daraus die Werthe für K und p der betreffenden Metalle zu berechnen, in dem Zustande, wie sie sich in der Legirung befinden. Auf diese Art findet er vermittelst der Methode der kleinsten Quadrate K = 8,814 und p = 0,000579. Die obige Gleichung nach Einführung dieser Werthe für n gelöst, giebt $n = \frac{L - 8{,}814}{0{,}00579}$, woraus der Verfasser eine Gebrauchstabelle construirt. Die Formel, an bekannten Legirungen geprüft, giebt einen durchschnittlichen Fehler von 2,26 Grän = $\frac{8}{1000}$. Bei geprägtem Silber weichen die berechneten Resultate von der Kapellenprobe selten mehr

(1) Das ist keineswegs der Fall, sondern (abgesehen von eintretender Verdichtung oder Ausdehnung) wird sich das Volum um die Differenz der Volume von 1 Grän Kupfer und 1 Grän Silber vermindern. Die Rechnung hiernach giebt aber ganz andere Resultate, als Karmarsch's Formel.

als 3 Grän d. i. $\frac{10,4}{1000}$ ab. Daraus ergiebt sich der Werth der Methode von selbst.

Ein anderer Theil der Beobachtungen Karmarsch's (1) erstreckt sich auf die Abnutzbarkeit der Silberlegirungen. Es ergab sich, dafs Münzen in dieser Beziehung nicht über 14löthig sein sollen; weniger als 12löthig sind sie zwar dauerhafter, aber wegen der Farbe nicht zulässig.

Gold-Zink-legirung.

In England ist die Beobachtung, dafs Gold von 12 Karat Gehalt und weniger, mit Zink statt Silber legirt, die Farbe gewisser gesetzlicher Gold-Silberlegirungen hat, vielfach betrügerisch mifsbraucht worden (2).

Peruanische Goldlegirung.

How (3) fand in einer Legirung aus dem Grabe eines Inka in Peru 38,93 Gold, 54,82 Silber und 5,80 Kupfer.

Griechische Bronze.

Erdmann (4) hat eine Anzahl griechischer Bronzemünzen von unzweifelhafter Aechtheit (von Prof. Rofs in Halle an Ort und Stelle gesammelt und bestimmt) analysiren lassen. Die Resultate (siehe die nachstehende Tabelle No. 1 bis 8) bestätigen den von Göbel aufgestellten Satz, dafs in den Bronzemünzen der Griechen und ihrer Kolonien nie, wohl aber in denen der Römer Zink vorkommt.

No. 1) Alt-Attisch, analysirt von A. Mitscherlich. No. 2) Atheniensisch, aus der römischen Zeit, analysirt von demselben und E. Schmid. No. 3) Atheniensisch, analysirt von R. Wagner. No. 4) Münze eines Macedonischen Königs, analysirt von O. Monse. No. 5) Münze Alexanders des Grofsen, analysirt von E. Schmid. No. 6) Münze von demselben, analysirt von R. Wagner. No. 7) Attische Münze, analysirt von Ulich. No. 8) Ebenfalls Attisch, analysirt von Heldt (beide auf Veranlassung Marchand's in dessen Laboratorium).

(1) Polytechnische Mittheilungen von Karmarsch und Volz, 3. Jahrgang 1846, 3. und 4. Heft. Mit der vorherg. Abhandl. im Ausz. in J. pr. Chem. XLIII, 198; Dingl. pol. J. CVIII, 278. — (2) Technologiste 1847, 532; Dingl. pol. J. CVI, 155. — (3) Chem. Gaz. 1846, 495; J. pr. Chem. XLIII, 318. — (4) J. pr. Chem. XL, 374.

Bestandtheile	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
Kupfer	88,46	76,41	83,62	87,95	95,96	86,76	87,89	88,81
Zinn	10,04	7,05	10,85	11,44	3,28	10,24	11,58	9,61
Blei	1,50	16,54	5,53	—	0,76	2,31	—	—
Eisen	—	—	—	—	—	—	0,27	1,18
Gold	—	—	—	—	Spur	Spur	—	—
	100,0	100,0	100,0	99,39	100,0	99,31	99,74	99,60

Ueber die Natur und Bearbeitung einiger in China gebräuchlicher Metalllegirungen hat Stan. Julien (1) Nachricht gegeben. Man gebraucht nur das legirte, nicht das reine Kupfer : die Legirung desselben mittelst Galmei kann warm, die mit japanischem Blei mufs kalt geschlagen werden. Die Legirung mit einer gewissen Menge Arsen (pé-tong) ist weifs, viel schwerer zu bearbeiten als Messing und bei Reichen im Gebrauch. Für musikalische Instrumente legiren die Chinesen das Kupfer mit $\frac{1}{5}$ Zinn. — Bei Geschirren sind Löthungen gebräuchlich, nämlich die kleine (weiche) mit Zinn und die grofse (harte) mit Glockengut (d. i. Kupfer mit $\frac{1}{4}$ Zinn), welche mit einem Brei aus Reis aufgetragen wird. — Die Becken werden ohne Ambos, auf der Erde (?) geschlagen; man kann ihnen je nach dem Grade der Ausbauchung den weiblichen (scharfen) oder den männlichen (tiefen) Ton geben. Chinesische Bronze.

Brunel, Bisson und Gaugain (2) geben, statt der im Jahr 1841 vorgeschlagenen Cyanverbindungen, zum Ueberziehen der Metalle mit Bronze oder Messing auf galvanischem Wege folgende Vorschrift : 50 Th. kohlens. Kali, 2 Th. Chlorkupfer, 4 Th. Zinkvitriol und 25 Th. salpeters. Ammoniak, zusammen in Wasser aufgelöst. Der zu bronzirende Gegenstand wird mit dem — Pol einer Bunsen'schen Batterie verbunden, als zersetzende positive Platte ein Messing- oder Bronzeblech angewendet. Nach dem Zeugnifs von Becquerel sollen die Producte mit der schönsten gewöhnlichen Bronze den Vergleich aushalten. Galvanische Bronze.

(1) Compt. rend. XXIV, 1069; J. pr. Chem. XLI, 284. — (2) Aus dem Moniteur industriel 1848, Nro. 1227 in Dingl. pol. J. CVIII, 20; Bull. soc. d'enc. 1848, 260.

Glockenmetall.

Das Metall zweier im Jahr 1670 von Peter Hemony in Amsterdam gegossener Glocken des Darmstädter Glockenspiels, — nämlich 1) vom Ton des zweigestrichenen h, 2) vom Ton des dreigestrichenen c — ist von A. Heyl (1) analysirt worden :

	Zinn	Blei	Kupfer	Nickel	Eisen	Arsen	
Nr. 1	21,67	1,19	73,94	2,11	0,17	Spur	in 100
Nr. 2	21,06	2,14	72,52	2,66	0,15	Spur	Thln.

Chinesische Kupferlegirungen.

II. Onnen (2) hat nachstehende Kupferlegirungen untersucht (die Trennung des Nickels vom Zink geschah nach der Methode von Smith) : 1) Chinesisches Kupfer oder Packtong, ein breiter Kuchen, von weifsgelber Farbe. — 2) Dasselbe, ein Ring, von unregelmäfsig gelber Farbe. — 3) Ohne Benennung, schön roth. — 4) Chinesisches Kupfer, erste Sorte, schön roth. — 5) Chinesisches Kupfer, zweite Sorte, kupferroth. — 6) Chinesisches Kupfer, dritte Sorte, dem in No. 5 gleich. — 7) Benannt wie No. 4, kupferroth. — 8) Benannt wie No. 5, aber schwärzlichroth. — 9) Verhält sich wie das vorige.

Zinn ist nicht vorgefunden worden.

Nummer . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Spec. Gew. . .	8,57	7,84	8,31	8,93	8,70	8,45	8,58	8,70	8,46
Silber	0,12	0,14	0,14	0,505	0,07	0,07	—	—	—
Kupfer	87,54	85,09	98,49	97,79	82,21	62,49	97,12	92,65	93,48
Eisen	1,17	4,08	0,01	0,21	0,19	0,40	1,28	0,10	4,43
Nickel	11,84	9,49	1,19	1,35	0,71	0,74	1,84	2,11	0,46
Kobalt	0,44	1,16	—	—	—	—	—	—	—
Schwefel . . .	0,10	0,49	—	—	—	—	0,30	0,06	0,47
Zink	—	—	—	—	17,56	35,84	—	—	—
Blei	—	—	—	—	—	—	—	5,75	—

Kupferamalgam für Zahnärzte.

Seit einiger Zeit bedienen sich die französischen Zahnärzte eines Kupferamalgams zum Plombiren der Zähne. Pettenkofer (3) giebt über diese merkwürdige Substanz folgende schätzbare Beobachtungen.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXII, 86. — (2) Scheik. Onderz. IV, 517; J. pr. Chem. XLIV, 242. — (3) Dingl. pol. J. CIX, 444; Repert. Pharm. [3] II, 79; Pharm. Centr. 1849, 444. Auch der S. 450 erwähnte Goldschwamm wird zum Plombiren der Zähne gebraucht.

Die Oberfläche dieses Amalgams, welches in Gestalt kleiner 5 bis 6 Grm. schwerer Brode bezogen wird, ist graulich angelaufen, die Härte bedeutender als Bein, Zusammenhang und Festigkeit grofs. Das Gefüge ist feinkörnig krystallinisch. Eine untersuchte Probe bestand aus 0,3 Kupfer und 0,7 Quecksilber. Das Amalgam hat die merkwürdige Eigenthümlichkeit, dafs es bis nahe zum Siedepunkt des Wassers erhitzt aufschwillt und Quecksilbertropfen ausschwitzt, welche beim Abkühlen wieder verschwinden. Wird ein so erhitztes Stück noch warm im Mörser zerrieben, so erhält man eine plastische, wie magerer Thon formbare Masse, deren Bildsamkeit durch fortgesetztes Kneten bis zu der des fetten Thones gesteigert werden kann. Bleibt die geformte Masse 10 bis 12 Stunden in Ruhe, so erhärtet sie, indem sie die vorigen Eigenschaften wieder annimmt, und zwar — was für die Anwendung hochwichtig ist — ohne Aenderung des spec. Gewichts, d. h. ohne Veränderung des Volums. Dergestalt bleibt die Ausfüllung eines hohlen Zahns nach dem Erhärten fest eingepafst. Die beschriebene Erweichung und Erhärtung kann oft hinter einander vorgenommen werden.

Kupferamalgam für Zahnärzte.

Pettenkofer schreibt diese Erscheinungen einem Amorphismus zu, in welchen das Amalgam bei der Erweichung aus dem krystallinischen, festen Zustand übergehe; doch läfst das Freiwerden von Quecksilber auch auf eine chemische Ursache schliefsen. Nach Pettenkofer's Versuchen zeigen alle Kupferamalgame zwischen 0,25 und 0,33 Kupfergehalt dasselbe Verhalten.

Als beste Vorschrift zur Darstellung des Amalgams empfiehlt Pettenkofer, einen Krystallbrei von schwefels. Quecksilberoxydul (durch Auflösen von Quecksilber in Schwefelsäurehydrat bei mäfsiger Wärme bereitet) unter Wasser von 60 bis 70° mit regulinischem feinzertheiltem Kupfer (durch Fällung des Vitriols mit Eisen bereitet) zu reiben. Ein Theil des Kupfers schlägt alsdann, unter Bildung von Kupfervitriol, das Quecksilber nieder, welches

Kupferamalgam für Zahnärzte.

sich mit dem Rest zu Amalgam verbindet. Auf 100 Th. aufgelöstes Quecksilber braucht man das aus 232,5 Th. Kupfervitriol mit Eisen ausgefällte Kupfer. — Weil sich leicht, besonders bei zu hoher Temperatur, beim Auflösen Quecksilberoxyd- statt Oxydulsalz bildet, so ist es zweckmäfsiger — um einen Ueberschufs an Quecksilber im Amalgam zu vermeiden — 293 Th. Kupfervitriol zu nehmen. Man hat alsdann dem ausgewaschenen Amalgam, nach Maafsgabe der Quantität Oxydulsalz, die sich gebildet hatte, noch Quecksilber in kleinen Portionen unter Umrühren zuzusetzen, bis das Ganze gehörig bildsam geworden ist. (Leicht und schnell erhält man dieses Amalgam, wenn das feinzertheilte Kupfer mit einigen Tropfen einer Auflösung von salpeters. Quecksilberoxydul benetzt und dann mit Quecksilber in einer erwärmten Reibschale zusammengerieben wird. Das Zusammenreiben mufs anhaltend und kann unter heifsem Wasser geschehen; man setzt soviel Quecksilber zu bis die gewünschte salbenartige Consistenz erreicht ist). — Das Amalgam wird weder von heifsem Wasser, noch von verdünnten Säuren oder Alkalien, noch von Weingeist oder Aether angegriffen, und möchte noch zu vielen anderen Zwecken, als Kitt z. B., dienlich sein.

Nickelhaltiges Kupfer.

G. F. Wille hat die Analyse einiger nickelhaltigen Hüttenproducte in Auftrag der kurhessischen Oberberg-Direction unternommen (1). Diese Producte sind :

1) Schwarzkupfer von Richelsdorf, durch Zusammenschmelzen der, beim Gahrmachen des dortigen Kupfers fallenden, Gahrkrätze erhalten (Schwarzkrätzkupfer). — 2) Gahrkupfer, aus diesem Schwarzkupfer gewonnen. — 3) Gahrkupfer aus Schwarzkrätzkupfer, welches aus der Gahrkrätze der Friedrichshütte zu Richelsdorf erhalten wird; oberste Scheibe. — 4) Dasselbe; zweite Scheibe. — 5) Gahrkupfer aus gewöhnlichem Schwarzkupfer der Friedrichshütte; oberste Scheibe. — 6) Dasselbe; zweite Scheibe. —

(1) J. pr. Chem. XLII, 189.

(Die folgenden Scheiben von 3) und 4) enthalten nur Spuren von Nickel.) Nickelhaltiges Kupfer.

Die Analysen ergaben :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kupfer	71,0	76,8	83,25	96,98	83,00	87,75
Eisen	11,0	4,0	3,40	0,20	0,80	0,30
Nickel	10,0	13,6	12,82	2,99	12,10	7,85
Kobalt und Arsen	—	—	—	—	Spur	Spur
Sauerstoff	—	—	—	—	3,70	2,58
Schwefel	7,0	5,1	1,19	0,10	—	—
Verlust	1,0	0,5	—	—	0,40	1,52
	100,0	100,0	100,66	100,27	100,0	100,00

Man vergleiche damit frühere Beobachtungen über den Nickelgehalt des Kupfers von Genth (1). Schon seit längeren Jahren werden auf der sächsichen Saigerhütte zu Grünthal namhafte Quantitäten Nickel als Nebenproduct beim Kupfergahrmachen gewonnen.

R. F. Marchand (2) hat die Analyse einer durch ihren Reichthum an Wismuth ausgezeichneten Nickelspeifse aus Sachsen bekannt gemacht, welche von Schneider ausgeführt worden. Die Trennung von Kobalt und Nickel geschah nach H. Rose's Methode : Nickelspeifse.

Schwefel	2,182	Uebertrag	51,659
Wismuth	13,185	Kobalt	3,262
Arsen	35,319	Nickel	43,248
Eisen	0,973	Kupfer	1,568
	51,659		99,737

C. Schnabel (3) theilt folgende Analysen von nickelhaltigen Producten mit : Nickelhaltige Hüttenproducte.

	Nickelhaltiges Gahrkupfer. Isabellenhütte bei Dillenburg	Nickelmetall von Henkel in Kassel; aus Nickelspeise
Kupfer	97,49	7,96
Nickel	0,69	89,35
Eisen	0,31	2,69
Schwefel	0,14	—
Silicium	1,35	—

(1) J. pr. Chem. XXXVII, 193. — (2) J. pr. Chem. XLIII, 317. — (3) Pogg. Ann. LXXI, 516; Dingl. pol. J. CV, 238.

Englisches Neusilber.

Das englische Neusilber ist von Louyet (1) und von Elsner (2) analysirt worden. No. 1 bis 3 dient in Birmingham zu Geschirren, die nachher versilbert werden; No. 4, von Sheffield, zu Blanchetten, und zeichnet sich durch besondere Elasticität aus. Es fanden in 100 Theilen:

	Louyet			Elsner
	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.
Kupfer . .	63,34	62,40	62,63	57,4
Zink . . .	17,01	22,15	26,05	25,0
Nickel . .	19,13	15,05	10,85	13,0
Eisen . . .	Spur	Spur	Spur	3,0
Verlust . .	0,52	0,40	0,47	1,6

Schmelzpunkte verschiedener Legirungen.

Thomson (3) untersuchte die Schmelzpunkte der Legirungen von Blei, Zinn, Wismuth und Zink. — Für die Legirungen aus Zinn und Blei ergab sich:

Aequiv. Verhältnifs	Spec. Gew. gefunden	Spec. Gew. berechnet	Schmelzpunkt
Pb + Sn	9,288	9,899	182,2°
Pb + 2 Sn	8,688	9,209	182,8
Pb + 3 Sn	8,549	9,002	182,8
Pb + 4 Sn	7,850	8,545	190,0

Es findet mithin in allen Fällen Ausdehnung statt und Verminderung des Schmelzpunktes; denn das Mittel aus den Schmelzpunkten beider Metalle einzeln genommen ist 273,6°. — Die Legirungen Pb + Bi und Pb + 2 Bi zeigten ein spec. Gewicht von 10,831 und 10,509, während die Rechnung für das mittlere spec. Gewicht 10,580 und 10,328 ergiebt, also eine Zusammenziehung stattfindet. Der Schmelzpunkt der ersten ist 134,3°, der zweiten Legirung 128,2°, das Mittel aus den Schmelzpunkten der beiden Metalle einzeln genommen ist 288,6°. — Die Legirungen sind schön und weifs, aber spröde. Ebenso die Legirungen von Zinn und Wismuth; diese ergaben für:

(1) Technologiste Decbr. 1846; Dingl. pol. J. CIII, 234. — (2) Aus den Verhandlungen des preufsischen Gewerbevereins in Dingl. pol. J. CIII, 155. — (3) Verh. Gew. Bef. Pr. 1848, 45, im Ausz. aus Proceed. phil. Soc. Glasgow.

	Spec. Gew. gefunden	Spec. Gew. berechnet	Schmelzpunkt
Bi + Sn	8,709	8,972	137,8°
Bi + 2 Sn	8,418	8,513	134,4

Die Legirungen aus Zinn und Zink, welche weifs, hämmerbar und dem Pewter ähnlich sind, ergaben für :

	Spec. Gew. gefunden	Spec. Gew. berechnet	Schmelzpunkt
Zn + Sn	6,427	7,181	195,3°
Zn + 2 Sn	7,231	7,222	196,5

Die Legirung Sb + Pb ist weifs, brüchig und hat ein geringeres spec. Gewicht als das mittlere der Bestandtheile; Sb + Sn ist sehr brüchig, hat aber ein höheres spec. Gewicht als das berechnete.

Schwefelsäurefabrication.

Das übliche Verfahren, Schwefelsäure in Bleikammern zu fabriciren, ist von den Industriellen fortwährend, als das für den grofsen Maafsstab am meisten geeignete, anerkannt und ausschliefslich im Gebrauch. Nichtsdestoweniger sind die Vorzüge dieses umständlichen, mit in der Anschaffung und Unterhaltung gleich kostspieligen Apparaten verbundenen Verfahrens, sehr relativ. Es scheint aber nicht, dafs die beiden Erfindungen, über welche wir zu berichten haben, die Frage einer einfacheren und wohlfeileren fabrikmäfsigen Darstellung der Schwefelsäure in genügender Weise gelöst haben.

Die eine davon ist eine von Schneider (1) erfundene Methode, Schwefelsäure aus Rohschwefel, ohne Bleikammern und ohne Mitwirkung der Oxyde des Stickstoffs, in einem einfachen, wohlfeilen Apparate vermittelst »besonders präparirten Bimssteins« zu machen. Sie hat in der industriellen Welt, hauptsächlich durch die Empfehlung der Berichterstatter der Academie in Paris — Payen, Pelouze und

(1) Bull. soc. d'enc. 1848, 78; Dingl. pol. J. CVII, 159. 363; Vollständigere Beschreibung und Abbildung Bull. soc. d'enc. 1848, 372; Dingl. pol. J. CIX, 354.

Schwefelsäurefabrication.

Dumas — grofses Aufsehen gemacht. Die von Schneider veröffentlichte Beschreibung berechnet die Herstellungskosten auf weniger als die Hälfte von dem der Bleikammern gleicher Wirksamkeit; sie ist ausführlich in den weniger wesentlichen Theilen, dagegen wortkarg und dunkel in den wesentlichen Theilen, und übergeht die Zubereitung des Bimssteins gänzlich mit Stillschweigen. Auch die sonst sehr detaillirte Abbildung ist unverständlich, weil sich Auf- und Grundrifs des Apparates nach den Regeln der Zeichenkunst nicht genau aufeinander zurückführen lassen. Das Ganze ist ein System weiter Steinzeugröhren, welche auf einem gemeinschaftlichen Sammelbehälter, in Jochen oder Zickzackbiegungen, aufgestellt sind. Diese Röhrenleitung empfängt am einen Ende schweflige Säure und Luft aus einem Brenner; der Gasstrom passirt nicht durch den Bimsstein, sondern an ihm vorbei, da dieser auf dem ganzen Weg in Schalen an der inneren Wand der Röhren vertheilt ist, ohne deren Lumen auszufüllen; in jedes Röhrenjoch fliefst von oben ein Wasserstrahl, der durch Hülfsröhren im Inneren auf die einzelnen Schalen mit Bimsstein vertheilt wird, daselbst die Schwefelsäure aufnimmt und in den Sammelbehälter nach unten abfliefst. Die Art, wie die Hülfsröhren wirken, ist in der Abbildung und Beschreibung völlig unverständlich.

Es liegt nahe, unter der Präparation des Bimssteins eine Verplatinirung zu vermuthen, so dafs das Schneider'sche Mittel eine Art wohlfeiler Platinschwamm wäre. Auch ist gewifs, dafs die äufserst schwache Wirksamkeit des Bimssteins schon durch Ueberziehen mit 2 pC. Platin sehr merklich erhöht wird. Indessen stellt Schneider, soviel wir wissen, die Mitwirkung dieses Metalls in Abrede, und verkauft überhaupt sein Verfahren als Geheimnifs; da er sich übrigens weigert, seine Abnehmer von der Wirksamkeit seines Apparates im Grofsen durch Augenschein vor der Erlegung der Kaufsumme zu überzeugen, so werden wir schwerlich im Stande sein ehestens weiter dar-

über zu berichten, und lassen dahingestellt sein, ob seine Erfindung eine von denjenigen ist, die nicht zur Ausführung sondern nur zum Geheimverkauf bestimmt sind. Sie hat sich bis jetzt so gut wie gar nicht verbreitet. Schwefelsäurefabrication.

Tilghman (1) hat ein Verfahren in England patentirt erhalten, welches die Ersetzung des Rohschwefels durch Gyps in der Schwefelsäurefabrication bezweckt. Er bringt Gypsstücke in einem senkrechtstehenden, inwendig mit Magnesit überzogenen, thönernen Cylinder zur starken Rothglühhitze, leitet durch den Boden und die damit verbundenen glühenden Thonröhren Wasserdampf, und durch den Deckel die gasförmigen Zersetzungsproducte (nämlich Sauerstoff, schweflige und Schwefel-Säure) nach den Bleikammern. In der Retorte soll Aetzkalk zurückbleiben. — Im Kleinen gelingt diese Zersetzung selbst bei lebhafter Rothglühhitze nicht. Auch möchte dieses Verfahren, wenn es an sich ausführbar ist, kostspieliger sein, als der Rohschwefel bei dem wohlfeilen Wassertransport.

In gleicher Weise behandelt Tilghman entwässertes Bittersalz; nach demselben Princip, aber auf der Sohle eines Flammofens, in dessen Decke die Dampfröhren angebracht sind, den schwefels. Strontian und Baryt.

Die fabrikmäfsige Umgestaltung des Glaubersalzes in Soda hat, seit dem Bekanntwerden der Leblanc'schen Methode, sich zu einem hochwichtigen Industriezweige ausgebildet und nach und nach eine enorme Ausdehnung erlangt, in dem Maafse, als eine Menge und gerade solche Industriezweige, welche nicht auf Gegenstände der Mode, sondern auf das bleibende Bedürfnifs zielen, von ihr abhängig geworden sind. Es ist auffallend, dafs der Chemismus des Sodaprocesses, gerade in den verflossenen Jahrzehnten seines bedeutenden Aufschwungs und obgleich wir nichts weniger als eine klare Einsicht in denselben besitzen, von den Chemikern so gänzlich vernachlässigt geblieben Sodafabrication.

(1) Rep. of pat. inv. 1847, 160; Dingl. pol. J. CVI, 196.

Sodafabrication. ist; — aber auch um so erfreulicher, dafs ihm in den beiden letzten Jahren eine sehr thätige Aufmerksamkeit zu Theil geworden. Am meisten haben sich J. Brown (1) und B. Unger (2) den Dank der Wissenschaft und der Praxis durch ihre Untersuchung verdient. Während Brown sich ausschliefslich auf dem Boden der Praxis und der von ihr vorgezeichneten Bahn festhält, bewegt sich Unger mehr in dem rein wissenschaftlichen Versuche und der Speculation; während der erstere sich darauf beschränkt, den chemischen Bestand aller im Verlauf der Fabrication auftretenden Producte festzustellen, bezweckt die Untersuchung des letztern wesentlich die Entwickelung der Theorie von der Umwandlung des Glaubersalzes in Soda.

Brown geht von dem zu Grunde liegenden Naturproduct, von dem Kochsalz aus, und vergleicht damit das aus seiner Zersetzung hervorgehende Glaubersalz.

Das Kochsalz stammt aus den Salzsoolen des new red sandstone der Grafschaft Cheshire in Nord-England, welche die Sodaindustrie dieses Landes fast ausschliefslich damit versehen. Er fand :

Das Glaubersalz.

	im Kochsalz	in dem daraus gewonnenen Glaubersalz
Chlornatrium . . .	93,161	1,095
Chlorkalium	Spur	—
Chlormagnesium . .	0,106	—
Schwefels. Kalk . .	1,009	0,973
„ Magnesia .	0,135	0,289
Kohlens. Kalk . . .	0,150	—
Schwefels. Natron . .	—	96,217
Eisenoxyd	—	0,230
Schwefelsäure . . .	—	0,885
Wasser	5,460	—
Sand	—	0,310
	100,021	99,999

(1) Proceedings of the phil. Soc. of Glasgow; Phil. Mag. [3] XXXIV, 15; Dingl. pol. J. CXI, 343. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXI, 129; LXIII, 104; LXVII, 78; Dingl. pol. J. CIV, 45; CXI, 334; J. pharm. [3] XII, 129.

Sodafabrication. Rohe Soda.

Während Leblanc Glaubersalz, Kalkstein und Kohle in dem Verhältniſs 100 : 100 : 50 vorgeschrieben hatte, wendet man jetzt in der Regel das Verhältniſs 100 : 103 : 62 als entsprechender an. Wir übergehen die nähere Beschreibung des Schmelzprocesses bis auf die Bemerkung, daſs man ihn in der Praxis zu einem Zeitpunkt als beendigt ansieht und die Schmelze aus dem Ofen zieht, wo dieselbe noch in voller Gasentwickelung steht und letztere nicht etwa bereits völlig aufgehört hat. In dem erhaltenen Schmelzproduct fanden die beiden Chemiker Nachstehendes:

	Englische rohe Soda Brown	Rohe Soda von Ringkuhl Unger
Natrium	18,345	18,58
Calcium	21,670	25,88
Magnesium	0,214	0,40
Eisen	3,129	1,54
Thonerde	1,038 (1)	Spur
Schwefel	12,536	11,85
Chlor	1,131	1,55
Schwefelsäure	0,643	1,13
Kohlensäure	14,520	15,30
Kieselerde	3,394	4,08
Wasser	0,700	4,99
Sand	4,285	2,02
Kohle	7,998	1,59
Ultramarin?	0,295	—
Sauerstoff und Verlust	9,723	11,14
	100,000	100,00
Davon sind löslich	40,43	nicht bestimmt.
unlöslich	59,56	

Das Wasser ist nach Unger zum Theil hygroscopisch (2,10 pC.), zum Theil chemisch gebunden (2,89 pC.), und keine andere Säure des Schwefels auſser SO_3, ebensowenig ein Mehrfach-Schwefelmetall nachweisbar. — Beim Auslaugen der rohen Soda entsteht bekanntlich eine grüne Lösung, welche sich in der Siedhitze unter Ausscheidung grüner Flocken entfärbt. Brown findet diese Flocken aus

(1) Im Original steht irrthümlich berechnet 0,846.

Sodafabrication.
Rohe Soda.

Kiesel-, Thonerde und etwas Kalk zusammengesetzt, und nimmt sie etwas voreilig für (zersetzten) Ultramarin, auf den bloſsen Grund hin, daſs die Bildung dieses Körpers in den Sodaöfen hie und da beobachtet worden. Es ist ungleich wahrscheinlicher, daſs diese grüne Färbung von Schwefeleisen herrührt, und Brown den Eisengehalt jener Flocken übersehen hat.

Die directen, empirischen Ergebnisse der Analyse sind von den genannten Beobachtern in folgender Weise rationell gruppirt worden; zur Vergleichung fügen wir eine Analyse Richardson's von roher Soda aus Newcastle bei:

	Brown		Unger	Richardson
Kohlens. Natron	35,64		23,57	9,89
Natronhydrat	0,61		11,12	25,64
Schwefels. Natron	1,16		1,99	3,64
Chlornatrium	1,91		2,54	0,60
Thonerde-Natron	2,35		—	—
Schwefelnatrium	1,13		—	—
Calciumoxysulfür (3 CaS, CaO)	29,17		34,76	35,57
Aetzkalk	6,30	kohlens. Kalk	12,90	15,67
Schwefeleisen	4,92		2,45	1,22
Kiesels. Magnesia	3,74		4,74	0,88
Wasser	0,70		2,10	2,17
Ultramarin?	0,29		—	—
Kohle	8,00		1,59	4,28
Sand	4,28		2,02	0,44
	100,20		99,78	100,00

Daſs an dieser Zusammenstellung die Conjectur einen gröſseren Antheil hat, als die Beweisführung durch Induction, zeigt schon die groſse Verschiedenheit der vorstehenden Columnen, bei so groſser Uebereinstimmung in den directen Ergebnissen der Analyse. Die Hauptdifferenz liegt in einem sehr wesentlichen Punkte, nämlich in der Verrechnung des Natrons. Unger nimmt den disponibelen Kalk als kohlens. Kalk, neben einem entsprechenden Antheil Natronhydrat an. Diese an sich nicht wahrscheinliche Annahme kann in dem von Schwarzenberg gefundenen hohen Gehalt des Sodasalzes von Kassel an Natronhydrat, worauf sich Unger beruft, keine Stütze finden, weil dieses

Sodafabrication.

ein Product des Auslaugens sein kann. Wenn Unger auf der andern Seite durch einen directen Versuch mit Tiegel und Windofen darthut, dafs durch Glühen eines Gemenges von 3 Aeq. kohlens. Kalk mit 1 Aeq. Glaubersalz und überschüssiger Kohle ein Theil des Kalkes kohlensauer bleibt, so wird auch dadurch für seine Ansicht wenig bewiesen, denn die Umstände sind für den Kalk im offnen Feuer des Sodaofens, zur Abgabe seiner Kohlensäure, viel günstiger. Brown hat durch unmittelbare Digestion der rohen Soda mit Alkohol, wobei nur sehr geringe Mengen Alkali gelöst wurden, seine Ansicht bewiesen, wonach der überschüssige Kalk als Aetzkalk, und nur verschwindende Mengen Natron als Hydrat vorhanden sind. — Die Verbindung des Kalks mit Schwefelcalcium in der rohen Soda, welche beim Auslaugen so wichtig ist, glaubte Dumas muthmafslich als 2 CaS, CaO annehmen zu müssen. Unger hat aus den Gewichtsverhältnissen seiner Analyse, sowie aus der Analogie mit dem von H. Rose beschriebenen 3 BaS, BaO, die Zusammensetzung = 3 CaS, CaO hergeleitet, welche auch Brown angenommen hat.

Rückstand vom Auslaugen der rohen Soda.

Den Rückstand, welcher beim Auslaugen der rohen Soda erhalten und mit dem ganzen Schwefelgehalt des Glaubersalzes über die Halde gestürzt wird, haben beide Chemiker, nach derselben Methode wie die rohe Soda, analysirt, und zwar Brown eine Probe aus einer Fabrik, Unger eine Probe die er selbst aus Kasseler roher Soda dargestellt.

Gefunden in der Analyse:	Brown	Unger
Natrium	?	1,06
Calcium	32,19	39,11
Magnesium	0,43	0,59
Eisen	3,96	2,56
Schwefel	13,18	18,90
Schwefelsäure	2,50	—
Kohlensäure	11,19	8,55
Gebundenes Wasser	} 2,10	2,56
Hygroscop. Wasser		3,45
Kieselerde	5,28	5,94
Sand	5,75	3,09
Kohle	12,08	2,60
Sauerstoff und Verlust	11,34	11,59

Berechnet nach der rohen Soda:	Brown	Unger
Kohlens. Kalk	24,22	19,56
3 CaS, CaO	20,36	32,80
Kiesels. Magnesia	5,99	6,91
Eisenoxyd	5,71	3,70
Sand	5,75	3,09
Kohle	12,71	2,60
Unlöslicher Theil	74,74	
Schwefels. Kalk	4,28	3,69
Unterschwefligs. Kalk	Spur	4,12
Zweifach-Schwefelcalcium	3,58	4,67
Einfach- „	8,53	3,25
Kalkhydrat	5,58	10,69
Kohlens. Natron	1,31	—
Schwefelnatrium	—	1,78
Wasser	2,10	3,45
Löslicher Theil	25,38	
	100,12	100,31

Sodafabrication.

Brown fand in dem Sodarückstand 26,26 pC. auflösliche und 73,74 unlösliche Theile; die letzteren ergaben 10,66 Kohlensäure und 21,89 Calcium. Auffallend ist, dafs er gar keiner Natriumbestimmung erwähnt und doch kohlens. Natron in der Zusammenstellung aufführt; er hat ferner nicht ausdrücklich hervorgehoben, ob der von ihm untersuchte Rückstand völlig frisch war, oder nicht, was bei der raschen Oxydation desselben an der Luft von grofsem Belang ist. Nach Brown's (approximativer) Bestimmung ist der Schwefel des Zweifach-Schwefelcalciums 2,2 pC., der der unterschwefligen Säure eine unwägbare Spur. Unger fand für erstern 4,68, für letzteren 0,016 pC.

Theorie der Umwandlung des Glaubersalzes in Soda.

Die Analysen der rohen Soda und des Auslaugerückstandes, welche überdiefs in ihren Mischungsverhältnissen grofsen Schwankungen unterliegen, sind bei weitem keine Grundlage von hinreichender Breite, um darauf eine Theorie des Sodaprocesses zu construiren, wie sie Unger gewagt hat. Wir lassen diese um so lieber unberührt, weil Unger bald nachher selbst davon absteht, auf den experimentellen Weg zurückkehrt und in seinen beiden späteren Abhandlungen (1) eine Reihe höchst schätzenswerther Thatsachen mitgetheilt hat, die wir hier in gedrängter Kürze wiedergeben:

Der erste Abschnitt ermittelt die Einwirkung der Kohle auf Glaubersalz, abgesehen von Kalk, und von Glaubersalz auf Kalk, abgesehen von Kohle, bei verschiedenen Graden der Glühhitze. Es zeigte sich:

1) Dafs die Kohlensäure durch Kohle bei der Schmelzhitze des Silbers noch nicht zu Kohlenoxyd reducirt wird.

2) Dafs das Glaubersalz mit Kohle bei einem Hitzgrad, welcher zwischen dem Schmelzpunkt des 14½löthigen und dem des reinen Silbers liegt, wesentlich Kohlensäure und nur Spuren von Kohlenoxyd bildet.

In einer Mischung von 26,67 Gewichtstheilen Zuckerkohle (mit 24,27 Kohlenstoff) und 73,33 Glaubersalz bleiben

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 240; LXVII, 78.

nach dem Glühen (wobei übrigens nachweisbar kein Schwefelnatrium verflüchtigt wird) 11,35 Gewichtstheile Kohle unangegriffen zurück, und sind folglich 12,92 Gewichtstheile Kohlenstoff durch den Sauerstoff des Glaubersalzes verbrannt worden. Dieser verlangt der Rechnung nach 12,39 Kohlenstoff, um Kohlensäure zu bilden. Theorie der Umwandlung des Glaubersalzes in Soda.

3) Dafs durch Glühen von Schwefelnatrium und Glaubersalz Schwefelsäure zersetzt wird; denn in einem Gemenge von Kohle mit dem 12- bis 50fachen Gewicht an Glaubersalz wird weit mehr Glaubersalz zersetzt, als dem verbrannten Kohlenstoff entspricht.

4) Dafs Glaubersalz und kohlens. Kalk schon bei der Temperatur, bei welcher das erstere durch Kohle reducirt wird, ihre Säuren, aber unter complicirten Erscheinungen, austauschen; denn der constante Glühverlust, welchen ein Gemenge von Glaubersalz und kohlens. Kalk (beide chemisch rein und zwar in Verhältnissen von 1 : 3, von 2 : 3 und von 1 : 1 Aequivalent angewendet) erfuhr, war stets um mehrere Procente gröfser, als dem Kohlensäureverlust des überschüssigen, d. h. nicht mit dem Glaubersalz umgesetzten, Kalkes entspricht. Hieraus, sowie aus der Analyse des Glührückstandes schliefst Unger, dafs jedesmal 3 Aequivalent Glaubersalz auf 1 Aequivalent kohlens. Kalk einwirken, und neben Kohlensäure auch noch Sauerstoff und zwar aus dem schwefels. Kalk weggehe. Der Körper, welcher hiernach bleibt, ist nach dem Verhältnifs Ca SO zusammengesetzt, und wird von Unger für 3 CaS + CaO, SO_3 gehalten, woraus das basische Schwefelcalcium (3 CaS + CaO) hervorgehe. Wodurch der Sauerstoffverlust des Gypses veranlafst wird, und auf welche Weise aus 3 CaS + CaO, SO_3 das basische Schwefelcalcium des Sodarückstandes entsteht, ist nicht mit Entschiedenheit dargethan.

Der zweite Abschnitt handelt von dem Verhalten der drei Bestandtheile der Sodabeschickung, wenn diese gleich-

Sodafabrication. Theorie der Umwandlung des Glaubersalzes in Soda.

zeitig unter verschiedenen Umständen aufeinander einwirken.

1) Einflufs der Temperatur. Ein inniges Gemenge von 100 Glaubersalz (wasserfrei), 100 Kreide und 55 Buchenkohlenpulver wurde sechs verschiedenen Hitzgraden ausgesetzt. Bei keinem Hitzgrad trat Schmelzung ein; von jeder einzelnen Probe wurden die auflöslichen Salze abgeschieden und analysirt:

Bestandtheile des löslichen Theils.	Erster Hitzgrad	Zweiter Hitzgrad	Schmelzhitze des Silbers	Vierter Hitzgrad	Fünfter Hitzgrad	Hitze, bei welcher Kupfer erweicht
Kohlens. Natron . .	10,8	15,4	29,0	26,0	19,0	14,4
Einf.-Schwefelnatrium.	0,3	0,6	0,9	6,9	11,8	15,8
Unterschwefligs. Natron	0,0	0,0	0,4	0,6	0,9	1,6
Schwefels. Natron . .	26,5	23,2	10,3	8,5	3,2	1,6

Man sieht hieraus, dafs die Bildung von kohlens. Natron mit steigender Hitze zunimmt, bei der Temperatur des schmelzenden Silbers ein Maximum erreicht, und bei noch höherer Temperatur wieder abnimmt. Keines von allen sechs Producten kann mit vollem Recht rohe Soda genannt werden, obgleich die drei ersten, wenn man die grofse Menge unzersetztes Glaubersalz abzieht, sich einer solchen nähern. Es mufs also neben dem richtigen Mischungsverhältnifs und dem richtigen Hitzgrade noch ein Drittes zur Bildung von roher Soda gehören; diefs ist

2) der Einflufs des Wasserdampfs auf die glühende Masse. Werden die obigen Glühproducte einem Wärmegrad ausgesetzt, der zwischen dem Schmelzpunkt einer Legirung von 1 Silber mit 9 Zinn und dem einer Legirung von gleichen Theilen liegt, und ein Strom von Wasserdampf darüber geleitet, so verwandeln sie sich in wahre rohe Soda. Einige Versuche mit Schwefelcalcium und mit einem Gemenge von Gyps und Kohle (welche den Wasserdampf zersetzt) zeigten, dafs durch die Einwirkung des

Wassers auf beide in der Glühhitze ein Theil des Schwefelcalciums seinen Schwefel an den Wasserstoff abgiebt und den Sauerstoff aufnimmt ($4\,CaS + HO = 3\,CaS, CaO + SH$). Mithin beruht die Wirksamkeit des Wasserdampfs wesentlich in der Bildung jenes so wichtigen basischen Schwefelcalciums. Bei Gegenwart von CO_2 entsteht zugleich CO, CaO. Sodafabrication.

Wir schliefsen mit dem Wunsche, es möchte Unger recht bald Gelegenheit geboten werden, seine durch wissenschaftliche Hülfsmittel und im Kleinen gewonnenen, sehr dankenswerthen Erfahrungen in der grofsen Praxis zu prüfen, mit ihr zu vergleichen und zu bestätigen.

Die fabrikmäfsigen Producte, welche aus der rohen Soda gewonnen werden, sind (a. S. 1044 a. O.) von Brown weiter untersucht worden, und zwar in der der englischen Sodaindustrie gewöhnlichen Form. Die Soda.

Man laugt mittelst der Methode successiver Sättigung mit warmem Wasser aus (No. I und II sind die Salze, welche man durch Verdampfen und Trocknen dieser Lauge bei 100° erhält), dampft ab und calcinirt (kohlensäuert) die Salzmasse im Flammofen *(carbonating fournace)* (III und IV) zu *„Soda ash“*. — Bei dem sogenannten *Carbonate of Soda*-Procefs pflegt man bis zur annähernden Trockne einzudampfen und die Mutterlauge (mit dem NaS und NaO, HO) ablaufen zu lassen; das rückständige Salz, getrocknet (V und VI) wird im *Carbonating fournace* fertig gemacht (VII und VIII). Eine bessere Sorte wird durch wiederholtes Auflösen, Eindampfen und Calciniren der vorigen dargestellt (IX und X). Diese feinere Sorte dient zugleich zur Darstellung des krystallisirten kohlens. Natrons (XI und XII). Das allerreinste Fabricat endlich, welches zuweilen in Glashütten gebraucht wird (XIII und XIV), entspringt aus der Calcination dieser krystallisirten Soda.

Sodafabrication.

	I und II		III und IV		V und VI		VII u. VIII	
Kohlens. Natron . .	68,91	65,51	71,61	70,46	79,64	80,92	84,00	83,76
Natronhydrat . . .	14,43	16,07	11,23	13,13	2,71	3,92	1,06	0,73
Schwefels. Natron . .	7,02	7,81	10,20	9,15	8,64	7,43	8,76	9,49
Schwefligs. „ . .	2,23	2,13	1,11	1,14	1,24	1,11	Spur	0,38
Unterschwefligs. Natron	Spur	Spur	—	—	Spur	Spur	—	—
Schwefelnatrium . .	1,31	1,54	—	—	Spur	0,23	—	—
Chlornatrium . . .	3,97	3,86	3,05	4,28	4,13	3,14	3,22	2,29
Thonerde-Natron . .	1,02	1,23	0,92	0,73	1,17	1,01	1,01	0,62
Kiesels. „ . .	1,03	0,80	1,04	0,99	1,23	1,32	0,98	0,78
Unlösliches	0,81	0,97	—	—	0,97	0,77	0,71	0,84
Sand	—	—	0,31	0,46	—	—	—	—

	IX und X		XI und XII		XIII u. XIV	
Kohlens. Natron . .	84,31	84,72	36,47	36,93	98,12	97,98
Natronhydrat . . .	Spur	0,28	0,94	0,54	1,08	1,12
Schwefels. Natron . .	10,26	9,76	—	—	—	—
Schwefligs. „ . .	Spur	—	—	—	—	—
Chlornatrium . . .	3,48	3,14	0,42	0,31	0,74	0,56
Thonerde-Natron . .	0,63	0,71	—	—	—	—
Kiesels. „ . .	0,41	0,32	—	—	—	—
Wasser	—	—	62,15	62,21	—	—
Unlösliches	0,25	0,50	—	—	—	—

Beringer (1) — indem er sich darauf stützt, daſs Schwefelnatrium nur bei Gegenwart von Wasserdampf in der Glühhitze durch Kohlensäure zersetzt wird, und daſs dieser an sich träge Proceſs beschleunigt wird, wenn man fertige Kohlensäure hinzuleitet — hat die Idee, Soda ohne Kalkstein auf diese Weise aus dem reducirten Glaubersalz zu fabriciren. Er erklärt jedoch diese Idee in ihrer Anwendung auf den Sodaproceſs selbst nicht für practisch — eine Ansicht, die wir vollkommen theilen — und will sie auf die Verarbeitung der Mutterlaugen beschränkt wissen. Zu diesem Zwecke soll die Kohlensäure aus den Kalköfen der Chlorkalkfabrication benutzt werden, was in der Praxis mehr Schwierigkeit als Vortheil bringen dürfte.

Neue Methode der Sodafabrication.

Tilghman (2) in London hat im Anfang 1847 ein Patent auf ein Verfahren der Sodaerzeugung genommen,

(1) Dingl. pol. J. CIV, 286. — (2) Repert. of patent inventions, Sept. 1847, 160; Dingl. pol. J. CVI, 196.

welches viel Aufsehen erregt hat und — wenn seine practische Ausführbarkeit sich anders bestätigt — einen grofsen Umschwung der gegenwärtigen Industrie bewirken würde. Die Umwandlung des Kochsalzes geschieht nach diesem Verfahren, mit völligem Ausschlufs des Schwefels oder der Schwefelsäure, lediglich durch die Einwirkung von Wasserdampf und Thonerde (durch Glühen von schwefels. Thonerde) in der Glühhitze. Die Thonerde wird in Stücken von ¼ Centner beiläufig in einen glühenden Cylinder von feuerfestem Thon gefüllt, und mit Wasserdampf vermischte Kochsalzdämpfe hindurchgeleitet. Diese letzteren erhält man durch Einleiten von Dampf in eine gufseiserne Retorte, worin Kochsalz in glühendem Flufs erhalten wird. Es entsteht auf der einen Seite Salzsäure, welche in einen Verdichter strömt; auf der andern Seite bleibt in der Retorte eine natronaluminathaltige Masse zurück, welche man mit heifsem Wasser auslaugt, trocknet und auf's neue benutzt. Die Lauge wird mit Kohlensäure behandelt und so in Soda verwandelt. Die Reaction der Thonerde auf das Kochsalz ist nach unserer Erfahrung bei der Rothglühhitze von geringer Energie, und die Nothwendigkeit der Weifsglühhitze hat für solche Fälle in der Praxis immer viel mifsliches.

Neue Methode der Sodafabrication.

In einem andern Theil seines Patentes eröffnet der Erfinder der neuen Sodafabrication einen nicht minder lockenden Prospect, indem er ein ähnliches Verfahren anzeigt, Kochsalz ohne Schwefel oder Schwefelsäure in Glaubersalz und dieses in Soda zu verwandeln. Zu dem Ende soll ein thönerner Cylinder mit gleichen Theilen Kochsalz und Gyps gefüllt, rothglühend gemacht, und Wasserdampf darüber geleitet werden. Die entwickelte Säure strömt nach einem Verdichter. Die auflöslichen Salze des Products werden mit Wasser ausgezogen und daraus das Glaubersalz von dem unzersetzten Kochsalz durch Krystallisation getrennt.

Neue Methode der Sodafabrication.

Das so erhaltene Glaubersalz mengt der Erfinder mit gepulverter Thonerde, breitet das Gemenge auf der Sohle eines Flammofens aus und treibt über die glühende Masse einen Strom von Dampf, während sie fortwährend umgerührt wird. Nach geschehener Zersetzung zieht man das Natron mit Wasser aus und behandelt die Lösung gerade so mit Kohlensäure, wie in dem zuerst erwähnten Fall bei dem Kochsalz.

Ob diese Methoden fähig sind das herrschende Leblanc'sche Verfahren zu ersetzen, und welche von beiden die meisten practischen Vorzüge hat, mufs bis auf weitere Erfahrungen, welche zur Zeit nicht bekannt geworden sind, dahin gestellt bleiben. Bei einem Versuch über die Zersetzung des Kochsalzes durch Gyps und Wasserdampf im Kleinen erhielt man reichliche Entwickelung von Salzsäure, sowie Reaction auf Glaubersalz im löslichen Theil des Rückstandes, — wenn ein gläsernes Verbrennungsrohr, nicht aber wenn ein Flintenlauf gewählt wurde. Es scheint sonach die Kieselerde der Zersetzungsretorten in dem Tilghman'schen Patent eine bedenkliche Rolle zu spielen.

Salze. Salinenwesen.

In seiner Schrift »Untersuchung der -- königl. württemberg. Salinen« hat Fehling neben den Salzsoolen (siehe deren Analysen S. 1001) auch mehrere Nebenproducte des Salinenbetriebs und das für den Handel bestimmte Salz untersucht. Die käuflichen 18 Sorten Koch- und Steinsalz enthalten neben Chlornatrium noch : Chlorcalcium, schwefels. Natron, schwefels. Kalk, kohlens. Kalk, kohlens. Magnesia, Thon und Feuchtigkeit. Die Steinsalzsorten von Wilhelmsglück sind 98,36 bis 99,97 procentig; die Kochsalzsorten haben einen zwischen 92,19 (mittelgrobes Salz von Friedrichshall) und 98,9 (schwäb. Hall) pC. betragenden Gehalt an Chlornatrium. Der schwefels. Kalk

ist die vorherrschende Verunreinigung. Andere Chlormetalle aufser Chlorcalcium sind nicht vorhanden, und dieses nur in sechs Sorten. Salinenwesen.

Von den Mutterlaugen (deren spec. Gew. zwischen 1,2028 bis 1,2081) enthalten alle Chlornatrium, Bromnatrium, Chlorcalcium, schwefels. Kalk, Chlormagnesium; nur 5 Chlorkalium, nur 2 schwefels. Natron und 1 schwefels. Bittererde. Durch weiteres Abdampfen derselben entstehen die sogenannten »concentrirten Mutterlaugen«, welche sich besser für medicinische Zwecke und weiteren Transport eignen. Ihr spec. Gewicht ist zwischen 1,2143 und 1,2555; sie enthalten bestimmbare Mengen Chlorkalium, was in den einfachen nicht der Fall war. Der Gehalt an den löslicheren Salzen ist stark vermehrt, der an Chlornatrium entsprechend vermindert. Es spiegelt sich dies am meisten an dem Bromnatrium; dieses Salz ist z. B. in der ersten Mutterlauge von Friedrichshall 2 Gran, in der zweiten 14,8 Gran, in der dritten 57,5 Gran im Pfund. Jod konnte in keiner einzigen Lauge entdeckt werden.

Fünf untersuchte Pfannensteine enthalten : Kochsalz, Chlorcalcium, Chlormagnesium, schwefels. Natron (nur von schwäb. Hall), schwefels. Kalk als Hauptbestandtheile, kohlens. Kalk und Magnesia (nur von schwäb. Hall), Eisenoxyd, Thonerde, Thon, Kieselerde und Wasser.

Fabrication von chroms. Salzen.

Jacquelain (1) hat ein Verfahren bekannt gemacht, aus Chromerz (Chromeisenstein) zweifach-chroms. Kalk zu fabriciren, aus welchem man dann durch doppelte Zersetzung zweifach-chroms. Kali etc. darstellen kann. Dieser Weg ist bequemer und wohlfeiler, als die directe Verarbeitung der Erze zu dem Kalisalz.

Die in höchst feines Mehl gemahlenen und gesiebten Erze werden in Drehfässern mit Kreide gemengt, und das Gemenge 9 bis 10 Stunden lang in einer 1½ bis 2 Zoll

(1) Moniteur industriel 1847, No. 1182; Dingl. pol. J. CVI, 405; CVII, 184; J. pr. Chem. XLIII, 202; vergl. die übrigen Citate S. 416.

Fabrication von chroms. Salzen.

hohen Schichte auf der Sohle eines Flammofens einer lebhaften Rothglühhitze ausgesetzt und wenigstens stündlich umgewendet. Nach dieser Zeit löst sich das Gemenge bis auf die sandigen Theile in Salzsäure; es sieht gelblichgrün aus und besteht nun im Wesentlichen aus einfach-chroms. Kalk. — Diese geglühte Masse zertheilt man unter Mühlsteinen, rührt sie mit heifsem Wasser an und setzt unter stetem Umrühren Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaction zu. Das Kalksalz ist nun in zweifach-chromsaures verwandelt; es enthält noch schwefels. Eisen, welches in demselben Gefäfs mittelst angerührter Kreide gefällt wird, wobei das Chromsalz unverändert bleibt. Nach gehöriger Ruhe wird die klare Flüssigkeit vom Bodensatz abgelassen; sie enthält nur zweifach-chroms. Kalk und etwas Gyps. Sie kann sogleich zur Darstellung von zweifach-chroms. Blei, Kali etc. verwendet werden.

Tilghman (1) schlägt vor, das feingepulverte Chromerz mit 2 Th. schwefels. Kali und 2 Th. Kalk gemengt, 18 bis 20 Stunden lang, im stark oxydirenden Feuer eines Flammofens zu glühen — und zwar gleichzeitig in einem Strom von Wasserdampf.

Ein anderer, wohl beachtenswerther Vorschlag von demselben geht dahin, das Chromerz mit Feldspathpulver und Kalk zu glühen.

Blutlaugensalzfabrication.

Die Erfindung von Possoz und Boissière (2), Blutlaugensalz aus dem Stickstoff der Luft zu fabriciren, welche in der letzten Zeit viel Aufsehen gemacht hat, besteht darin, dafs man mit 30 pC. Potasche getränkte, gepulverte Holzkohle in stehenden, weiten, thönernen Cylindern auf die hohe Weifsglühhitze 10 Stunden lang erhitzt und Luft durchleitet.

(1) Repert. of patent inventions 1847, 155. 160; Dingl. pol. J. CVI, 195. 201. — (2) Compt. rend. XXVI, 203; Dingl. pol. J. CVII, 444; Pharm. Centr. 1848, 281. Die Beschreibung und Abbildung des Apparates siehe in Lond. J. of Arts 1845, 380; Dingl. pol. J. XCV, 293; ferner in Repert. of patent inventions 1847, 280; Dingl. pol. J. CIV, 446.

Die durchgeglühte Kohle wird mit Spatheisensteinpulver gemengt und ausgelaugt.

Härten des Gypses.

Nach Keating (1) soll der Gyps (ähnlich wie mit Alaun) sehr gut durch Borax gehärtet werden können. Zu dem Ende befeuchtet er die gebrannten Gypsstücke mit einer Lösung aus 1 Gth. Borax in 9 Gth. Wasser durch und durch, worauf sie 6 Stunden lang stark geglüht und darauf gemahlen werden. Noch besser soll der Erfolg sein, wenn man dieser Lösung 1 Gth. Weinstein und die doppelte Wassermenge zusetzt.

Schlacken zu hydraulischem Cement.

Elsner (2) hat eine Eisenhohofenschlacke von Gleiwitz, welche erfahrungsmäfsig mit Kalk einen hydraulischen Mörtel giebt, durch zwei seiner Schüler untersuchen lassen. Diese Schlacke hatte eine grünliche Färbung, welche durch Uebergiefsen des feinen Pulvers mit heifser Essigsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung verschwand, wobei die Säure etwas Eisen aufnahm; sie war also wohl durch Schwefeleisen verursacht. Mit Salzsäure gelatinirte die Schlacke sehr stark.

	Jacobi 1.	Grashof 2.
Kieselerde	40,12	40,44
Thonerde	15,37	15,38
Kalkerde	36,02	33,10
Manganoxydul	5,80	4,40
Eisenoxydul	1,25	1,63
Kali	2,25	2,07
Schwefel	0,70	0,76
	101,51	97,78

Hieraus berechnet Elsner die Formel :
$2 (3 CaO, SiO_2 + Al_2O_3, SiO_2) + 3 CaO, 2 SiO_2$

Bleiweifsfabrication.

Gannal (3) hat eine Methode Bleiweifs zu fabriciren bekannt gemacht, die wir hier nur den Grundzügen nach berühren, weil sie lediglich eine Modification der Wood'schen Methode (4) und der schon früher von Prechtl (5)

(1) Reports of patent inventions 1846, 184; Pol. Centr. 1847, 126; Dingl. pol. J. CIV, 158; J. pr. Chem. XL, 191; Bull. soc. d'enc. 1847, 93. — (2) Verh. Gew. Bef. Pr. 1847, 3. Lieferung; Dingl. pol. J. CVI, 321. — (3) Journ. Franklin Inst. Jul. 1847; Dingl. pol. J. CVI, 273. — (4) Dingl. pol. J. LIV, 127. — (5) Prechtl, techn. Encycl. II, 466.

Bleiweifsfabrication. angegebenen ist. — Man lasse aus Bleiblech von 5 bis 8^{mm} Stärke einen Cylinder von 2^m Länge und 0,3 bis $0,4^m$ Durchmesser fertigen, welcher so in ein Gehäuse von Stabeisen eingeschlossen wird, dafs er um seine Axe (50 mal in der Minute) gedreht werden kann. Durch eine weitere Spundöffnung bringt man granulirtes Blei mit Wasser ein, durch eine engere Oeffnung der Kurbel gegenüber geht ein Schlauch in die Trommel, welcher einen Strom von Kohlensäure (durch Verbrennung von Holzkohle) mittelst eines Gebläses einführt. Der Procefs wird beschleunigt, wenn man dem Wasser etwas Salpetersäure oder salpeters. Bleioxyd zusetzt. Das Product wird von dem unzersetzten, feinzertheilten Blei sorgfältig abgeschlämmt.

Tourmentin (1) erhielt ein Patent auf Bleiweifsbereitung mittelst basischen Chlorbleies (aus Kochsalz und Glätte). Diese Bleiverbindung soll mit soviel Wasser angerührt werden, dafs ein Strom von (nach obiger Art bereiteter) Kohlensäure ohne Schwierigkeit durchgetrieben werden kann (vergl. die Abbildung des Apparates a. a. O.). Es entsteht neutrales Chlorblei und Bleiweifs, wenn die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt ist. Diese wird nunmehr in einen bleiernen Kessel geschafft und mit einer hinreichenden Menge (eisenfreiem) Kreidepulver so lange gekocht, bis sie filtrirt nicht mehr von Schwefelammonium geschwärzt wird. Das entstandene Bleiweifs wird durch Waschen von dem Kalksalz befreit und zugleich geschlämmt.

Zinns. Natron. R. Brown hat die Beobachtung (vergl. Seite 437), dafs sich beim Kochen des metallischen Zinns mit Natronlauge und Bleioxyd zinns. Natron bildet, zur technischen Darstellung dieses Salzes, in gröfserem Mafsstabe aber ohne Erfolg, zu benutzen gestrebt.

Ersatz für grüne Arsenikfarben. Titangrün. Zum Ersatz der grünen Arsenikfarben in Malerei und Tapetendruck schlägt Elsner (2) das unschädliche Titan-

(1) Lond. J. of Arts 1848, 269; Dingl. pol. J. CIX, 218. — (2) Verh. Gew. Bef. Pr. 1846, 5. Lieferung; Dingl. pol. J. CV, 130.

grün (Titaneisencyanür), durch Fällen von Titansäure mit Blutlaugensalz, nach folgender Methode vor. Geschlämmter Rutil, oder Iserin, wird im hessischen Tiegel mit (12 Gth.) zweifach-schwefels. Kali aufgeschlossen, die geschmolzene Masse zerrieben, bei 50° mit Salzsäure (mit 2 Gth. Wasser verdünnt) digerirt und filtrirt. Das Filtrat wird abgedampft, bis ein Tropfen auf einer kalten Platte erstarrt; es bildet alsdann in der Abdampfschale einen Brei, den man auf einem Filter gut abtropfen läfst und dann anhaltend in einer Porcellanschale unter Zusatz von Salmiak (um die Bildung von einem basischen Eisensalz zu verhüten) kocht. Die schwerlösliche Titansäure wird hierdurch und durch Waschen und Filtriren fast weifs erhalten. — Der kohlens. Kalk, den der Iserin gewöhnlich enthält, kann vor dem Aufschliefsen leicht durch Salzsäure entfernt werden. — Zum Behuf der Fällung des Titaneisencyanürs ist die erhaltene breiartige Titansäure mit einer concentrirten Lösung von Salmiak zu übergiefsen, gut umzurühren und zu filtriren. Die auf dem Filter gebliebene Titansäure wird hierauf, wo möglich bis zur völligen Lösung, bei 50 bis 60° mit verdünnter Salzsäure digerirt, und die saure Flüssigkeit, nach Züsatz von Blutlaugensalzlösung, rasch zum Sieden erhitzt. Der schön dunkelgrüne Niederschlag wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und vorsichtig getrocknet, weil er sich jenseits 100° zersetzt. Die Farbe steht übrigens dem Schweinfurter Grün etc. weit nach. Ersatz für grüne Arsenikfarben. Titangrün.

Aus der von der Titansäurebereitung sich ergebenden rückständigen Flüssigkeit kann durch Eindampfen noch mehr Titansäure erhalten werden.

Bolley (1) in Aarau empfiehlt zu gleichem Zweck das bors. Kupferoxyd. Der Niederschlag aus 16 Th. Kupfervitriol und 24 Th. Borax wird mit kaltem (nicht mit heifsem Wasser, welches ihn zersetzt) ausgewaschen, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, gegen Ende in der Wärme ge- Bors. Kupferoxyd.

(1) Schweiz. Gew. Blatt 1847, 28; Dingl. pol. J. CV, 158.

trocknet. Die hornartige Masse soll dann durch Glühen in einem hessischen Tiegel, wobei sie nicht schmelzen darf, entwässert werden. Sie erhält dadurch eine angenehm gelblichgrüne Nuance, wenn länger geglüht dunkelgrüne, und braucht nur noch geschlämmt zu werden.

Nach dem Berliner Gewerbe-, Industrie- und Handelsblatt (1) ist die Farbe dieses bors. Kupferoxyds hellblaugrün, und zum Ersatz der grünen Arsenfarbe nicht geeignet. — Beide, das Titangrün und das bors. Kupferoxyd, sind nach Beringer (2) zu theuer. Er zieht es vor, das Grün aus Chromgelb und Berlinerblau zu mischen, anstatt, wie Elsner früher angegeben, aus Berlinerblau und gelben Pflanzenfarben.

Glasbereitung und Töpferei. Alte Glasmalerei.

J. Müller (3) hat rothes, blaues und gelbes Glas aus den Glasmalereien der Wiesenkirche von *Soest* (von ächt germanischem Styl, welche gegenwärtig restaurirt werden) untersucht.

Das *rothe* enthielt: Kieselerde, Alkalien, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxydul, Kupferoxyd (? Oxydul); das *blaue* : Kieselerde, Kalk, Thonerde, Kobaltoxyd, Eisenoxyd, Zinnoxyd; das *gelbe* : Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd. Auf die übrigen Bestandtheile ist nicht untersucht worden.

Künstl. Aventurin.

C. Kersten (4) hat den künstlichen Aventurin von der Glasfabrik von Bigaglia in Venedig analysirt. Die Probe war ihm von Wolf, Director der Glashütte in Adorf bei Winterberg in Böhmen, übergeben worden und lieferte :

Kieselerde	67,3	83,0	Uebertrag	83,0
Kalk	9,0		metall. Kupfer	4,0
Eisenoxydul	3,4		Kali	5,8
Zinnoxyd	2,3		Natron	7,0
Bleioxyd	1,0			99,3

Diese Zahlen stimmen auffallend mit den früher von Péligot erhaltenen überein.

(1) Dingl. pol. J. CVI, 157. — (2) Dingl. pol. J. CVIII, 144. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XVII, 265. — (4) J. pr. Chem. XLII, 138.

Bei den Alten war unter dem Namen *Hämatinon* eine Glasmasse für Prunkgefäfse, Mosaiken etc. im Gebrauch, die unter andern von Plinius beschrieben und ziemlich häufig in den pompejanischen Nachgrabungen gefunden wird. Sie zeichnet sich durch eine schön rothe, zwischen der des Mennigs und Zinnobers liegende, Farbe aus. Sie ist undurchsichtig, härter als gewöhnliches Glas, sehr politurfähig, von muscheligem Bruch und einem spec. Gewicht = 3,5. Durch Schmelzen auf gewöhnliche Weise geht die rothe Farbe verloren und kann durch keinen Zusatz wieder hergestellt werden. Es entsteht eine grünlich-schwarze Masse, die durch reducirende Substanzen höchstens in ein trübes Braunroth umgewandelt werden kann. Das Hämatinon enthält kein Zinn und aufser Kupferoxydul keinerlei färbende Substanz. — Alle Versuche der Neueren, das antike Hämatinon nachzubilden, sind gescheitert (der italienische sogenannte Porporino ist davon in jeder Beziehung gänzlich verschieden); bis es endlich M. Pettenkofer (1) geglückt ist, durch Analyse des Hämatinons und darauf basirte synthetische Versuche ein Verfahren auszumitteln, um diesen Stoff in beliebigen Quantitäten mit aller Sicherheit zu erzeugen, so dafs daraus — unter den gehörigen Vorsichtsmafsregeln — Platten jeder Gröfse gegossen und Gegenstände aller Art an der Pfeife geblasen werden können. — Pettenkofer's bis jetzt noch nicht veröffentlichte Erfindung verspricht dem Verfasser nicht nur den Dank der Künste, sondern auch der Wissenschaft, insofern das Hämatinon, in Eigenschaften und Natur, mit dem rothen Ueberfangglas und dem künstlichen Aventurin zusammenhängt, und daher Aufschlufs über das noch immer räthselhafte Verhalten dieser merkwürdigen Producte zu erwarten steht. Hämatinon.

Zum Löthen von zerbrochenem Porcellan empfiehlt A. Wächter (2) einen Glasflufs aus 3 Gth. Mennige, 2 Gth. feingemahlenem weifsem Sand und 3 Gth. krystallinischer Email zum Löthen von Porcellan.

(1) Dingl. pol. J. CVII, 78, wo P. obige Eigenschaften angiebt. — (2) Dingl. pol. J. CX, 416.

Borsäure, welcher in Farben und Ausdehnung mit dem Procellan völlig übereinstimmen soll. Die Ingredienzien werden geschmolzen und nach dem Erkalten feingemahlen. Für den genannten Zweck trägt man den Flufs mit Traganth-Wasser auf und brennt ihn unter der Muffel bei ganz gelinder Hitze ein; er darf nicht in vollständigen, sondern nur in beginnenden Flufs kommen. Die entsprechende Temperatur ist so niedrig, dafs die zu löthenden Gegenstände ohne Schaden mit Schmelzfarben bemalt oder vergoldet sein können. — Dieser Glasflufs gehört unter die weifsen Emaile, d. h. er hat die Eigenschaft, beim schnellen Erkalten ein farbloses, durchsichtiges Glas zu bilden; wird dieses nachher bis nahe an seinen Schmelzpunkt erhitzt, so läuft es weifs und undurchsichtig an, wie alle Emaile. Die so entstehende Trübung ist so fein, dafs sie sich selbst unter starker mikroscopischer Vergröfserung noch nicht zu einzelnen Körperchen auflöst.

Böhmisches Glas.

Thomas Rowney (1) hat diejenige Sorte böhmisches Glas analysirt, welche wegen ihrer grofsen Strengflüssigkeit zu Verbrennungsröhren dient. Er wählte dazu die vorzüglichsten Röhren aus dem Vorrath des *Royal College of Chemistry*, deren näherer Ursprung ihm übrigens nicht bekannt ist. Die untersuchte Probe, mit Soda aufgeschlossen, gab im Mittel von zwei Versuchen :

Kieselerde	73,13	Uebertrag	84,25	
Kalk	10,43	Manganoxydul	0,46	Sauerstoff der Basen : zu
Thonerde	0,30	Natron	3,07	dem der Säuren = 1 : 6.
Eisenoxyd	0,13	Kali	11,49	
Magnesia	0,26		99,27	
	84,25			

Krystallbildungen im Tafelglas.

Ueber Krystallbildungen im Tafelglase hat H. Reinsch (2) interessante Beobachtungen mitgetheilt. Gewisse Fehler dieser Glassorte (von welcher der Verfasser Proben aus der Vopelius'schen Hütte im Sulzbacher Thal in der

(1) Phil. Mag. [3] XXX, 421; J. pr. Chem. XLI, 189. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XV, 146.

Pfalz untersuchte), die sich dem unbewaffneten Auge als weifse, erhabene Punkte darstellen, lösen sich bei 500facher Vergröfserung in Gruppen von kleinen Krystallen auf, von $\frac{1}{75}$ bis $\frac{1}{70}$ Linie Durchmesser. Die meisten haben die Figur eines regelmäfsigen, sechsarmigen Sterns, dessen Contouren mit einer gewissen Regelmäfsigkeit angefressen und gezahnt erscheinen, so dafs sie nach den vom Verfasser gegebenen Abbildungen lebhaft an Eisblumen, Schnee oder Ornamente mit Laubwerk erinnern. Andere sind von scharfen Kanten begrenzte Nadeln. — Von einer Ermittlung der chemischen Natur dieser Krystalle, sowie von einer eigentlich krystallographischen Bestimmung ihrer Gestalt konnte, bei ihrer Kleinheit und der Unmöglichkeit sie zu isoliren, nicht wohl die Rede sein. Doch genügte dem Verfasser die vorherrschende, regelmäfsige Sechsseitigkeit, obwohl sie nur auf dem Augenmafs beruhte, um die fraglichen Krystalle für Quarz zu erklären. Diese Vermuthung wird von ihm mittelst einer andern, noch weit gewagteren und höchst gezwungenen Erklärung gestützt, welche wir, als gänzlich unhaltbar, übergehen. Krystallgruppen fanden sich nicht nur auf beiden Oberflächen, sondern auch in der Masse der Tafeln selbst. — Ein Vergleich der Walzen mit den Tafeln hätte den Verfasser wahrscheinlich belehrt, ob er hier nicht mit einer gewöhnlichen Entglasung zu thun hat, wozu das Strecken der Tafeln eine höchst günstige Gelegenheit bietet.

Krystallbildungen im Tafelglas.

R. A. Couper (1) hat eine umfassende Untersuchung über die Rohstoffe und Fabrikate der britischen Töpfereien geliefert.

Rohstoffe und Producte der Töpferei.

I. *Thone.* — 1) *Porcellanerde von Cornwallis*, sogenannter *china clay*, eine Art Kaolin; wird künstlich durch Auswaschen des zersetzten Granits als feiner Bodensatz erhalten, der 4 bis 5 Monate der Luft ausgesetzt bleibt.

Thone.

(1) Phil. Mag. [3] XXXI, 435; Dingl. pol. J. CVII, 196; Bull. soc. d'enc. 1848, 196.

Thone. Bei 100° getrocknet. — 2) *Thon aus der oberen Schichte des Thonlagers (sandy clay*, d. i. sandiger Thon, auch *stiff clay* oder *Ball* genannt). Dient, wegen seines hohen Kieselerdegehalts, als Masse für die mit Kochsalz glasirte Waare. Spec. Gewicht 2,558. — 3) Thon aus der zweiten Schichte des Thonlagers, *Pfeifenthon (pipe clay)*, zu Tabackpfeifen gebraucht. — 4) *Blauer Thon (blue clay)*, von graulicher Farbe, sich weifsbrennend. Vorzüglichste Schichte. — 5) *Rother oder brauner Thon*, einer oberen Schichte angehörend; bei Glasgow reichlich vorkommend; eisenschüssig, sich dunkelbraun brennend. Zu ordinären Waaren, Blumentöpfen, Backsteinen etc. — 6) *Gelber Thon*, kommt an mehren Orten Englands vor; brennt sich vermöge eines Eisengehaltes gelb. Einen ähnlichen Thon macht man durch Versatz von 2) mit 5). Dient zur sogenannten rohrfarbigen *(cane-ware)* und der Rockingham-Waare. — 7) *Feuerfester Thon (fire clay)*, auch, obwohl unrichtig, *Marl* oder *Mergel* genannt. Zu Kapseln, Schmelztiegeln, Glashäfen, feuerfesten Backsteinen etc. Brennt sich vermöge gröberer Gemengtheile porös.

Aufserdem gebraucht man noch Feuerstein und halbzersetzten Granit *(cornish stone)*, beide calcinirt, gemahlen und geschlämmt.

Thonwaaren. II. *Thonwaaren.* — 1) *Porcellan.* Wird in England aus Feuerstein, *cornish stone*, Porcellanthon und Knochenerde (kein Porcellan des Continents enthält diese) bereitet; es gehört zur Gattung des unächten oder weichen Porcellans. Die Probe No. 1 ist aus einer andern Fabrik als No. 2 und 3. Zur Vergleichung wurde: No. 4 eine Probe Berliner, spec. Gw. = 2,419, No. 5 feines chinesisches, spec. Gewicht = 2,314 und No. 6 geringeres chinesisches Porcellan, spec. Gewicht = 2,314, analysirt. No. 7 gewöhnliche weifse Waare *(earthen ware)*, eine Art *Fayence.* Aus Feuerstein, Granit, Porcellanerde und blauem Thon verfertigt. Probe von Glasgow, spec. Gewicht 1,36. Diese Waare wird häufig in der Masse gefärbt, und zwar blau, salbeifarbig u. a.

III. *Glasur* für No. 2. Man stellt zuerst eine Fritte (*fret*) aus Borax, Porcellanerde, Feuerstein, Granit und Pariserweiſs dar. Die Fritte, die übrigens ein vollkommnes Glas ist, wird in Wasser abgeschreckt, und mit einem weiteren Zusatz von Granit, Feuerstein und Bleiweiſs fein gemahlen. No. 8 ist die Fritte, No. 9 die Glasur. Thonwaaren.

IV. *Farben.* No. 10 blauer Kobaltkalk, welcher in die Druckfarbe verwendet wird.

Andere Farben sind nicht untersucht worden; wir verweisen daher wegen der übrigen nicht uninteressanten Angaben über diese Stoffe auf die Abhandlung.

I. Thonarten :

Ordnungsnummer	1	2	3	4	5	6	7
Analyse von	Couper	Couper	John Brown	J. Higginbotham.	Couper	Couper	John Brown
Kieselerde	46,31	66,68	53,66	46,38	49,44	58,07	66,16
Thonerde	39,91	26,08	32,00	38,04	34,26	27,38	22,54
Magnesia	0,44	Spur	Spur	Spur	1,94	Spur	Spur
Kalk	0,43	0,84	0,40	1,20	1,48	0,50	1,42
Eisenoxydul	0,27	1,26	1,35	1,04	7,74	3,30	5,31
Alkali } Wasser }	12,67	—	—	—	—	—	—
Wasser		5,14	12,08	13,57	5,14	10,30	3,14
	100,03	100,00	99,49	100,23	100,00	99,55	98,57

II. Thonwaaren :

Ordnungsnumm.	1	2	3	4	5	6	7
Analyse von	Couper	Couper	Crichton	Couper			
Kieselerde	39,88	40,40	39,68	72,96	71,04	68,96	68,55
Thonerde	21,48	24,15	24,65	24,78	22,46	29,24	29,13 **)
Magnesia	—	0,43	0,31	—	—	—	—
Kalk	10,06	14,22	14,18	1,04	3,82	1,60	1,24
Phosphors. Kalk } Eisenoxydul }	26,44	15,32	15,39	—	—	—	—
Alkali	2,14 *)	5,28	5,79	1,22	2,68	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	98,92

*) Bei dieser und den 4 folgenden Nummern aus dem Verlust berechnet. — **) Thonerde und Eisenoxyd.

Eine rationellere Methode würde diesen Analysen, wenigstens was die Thone betrifft, ein höheres Interesse

verliehen haben; man kann aus dem Vorstehenden nicht entnehmen, was verwitterte Theile, was unverwitterte, was gebundene, was freie Kieselerde ist, u. a. Auch vollständige geognostische Beschreibung der Thone wäre am Platze gewesen.

	No.	Kieselerde	Kalk	Thonerde u. Eisenoxyd	Borax	Kohlens. Kalk	Kohlens. Bleioxyd	Eisenoxyd	Kobaltoxyd	Wasser
Fritte zu Glasur .	8	55,98	5,52	10,38	31,12	—	—	—	—	—
Glasur	9	43,66	0,52	9,56	20,08	10,08	15,19	—	—	—
Kobaltkalk . . .	10	17,48	—	—	—	28,45	—	25,50	19,42	8,41

Heizung der Porcellanöfen mit Steinkohlen.

Bisher war der Brennstoff für die Porcellanöfen fast ausschliefslich Holz, also der kostspieligste. Die Anwendung von Steinkohlen war entweder mifsglückt, oder doch nur theilweise möglich; so in Meifsen, wo man $\frac{3}{4}$ Lignit mit $\frac{1}{4}$ Steinkohle brennt. Neuerdings hat Vital Roux (1) ein Verfahren und eine Ofeneinrichtung bekannt gemacht, mittelst welcher man Steinkohlen ausschliefslich brennen kann, ohne dem gewöhnlichen Uebelstand, nämlich einer Färbung der Geschirre durch Rauch, ausgesetzt zu sein. — Jene bestehen darin, dafs das Feuer mit doppeltem Luftzuge gespeist und die Kohle in kleinen Mengen und kurzen Perioden nachgeschürt wird. Die Feuerung ist mit aufrechtem, nicht umgekehrtem Luftzuge. Man erspart 53 pC. der früheren Brennkosten. Das Nähere sowie die Abbildung vergl. am unten a. O.

Vases craquelés.

Die sehr geschätzten, unter der Bezeichnung *»vases craquelés«* bekannten chinesischen Porcellangeschirre, welche durch eine regelmäfsig-netzartig mit Haarrissen durchzogene Glasur ausgezeichnet sind, hat man bis jetzt nur zufällig, nicht willkührlich erhalten können. Sie werden nach St. Julien (2), der aus einem chinesischen Werk über

(1) Bull. soc. d'enc. 1847, April, S. 180; Ebelmen's Bericht daselbst und Juli S. 380; Dingl. pol. J. CVII, 207; Technolog. Mai 1847, S. 346; Dingl. pol. J. CIV, 634. — (2) Compt. rend. XXIV, 1069; J. pr. Chem. XLI, 286.

Töpferei »*Kin-tê-tschin-tao-lou*« geschöpft hat, durch Versetzen der Glasur mit Speckstein erhalten.

Platinlüstre. Die unter dem Namen Platinlüstre übliche Form von Ueberzug dieses Metalls auf Thonwaaren konnte bisher nur auf bleihaltige Glasuren gemacht werden, und zwar mittelst einer Emulsion aus Platinlösung und Leinöl. Nach Lüdersdorff (1) soll man einen auf alle Glasflächen, also auch auf Porcellan und Glas, anwendbaren Lüstre erhalten, wenn man unzersetzt zur Trockne verdampftes Platinchlorid in 95 bis 96 procentigem Weingeist auflöst, und die Auflösung langsam in fünfmal soviel Lavendelöl giefst. Es entsteht Platinchlorür, welches wegen der gleichzeitigen Bildung von Essig- oder Salzsäure aufgelöst bleibt. Bei Geschirren mit bleihaltiger Glasur geschieht das Einbrennen in der dunkelen, bei Porcellan und bleifreien Gläsern in der hellen Rothglühhitze.

Versilberung. Das Schwarzanlaufen der matten Versilberung auf Porcellan kann nach der Erfindung von A. Rousseau (2) verhindert werden, wenn man vor dem Brennen auf das Silber eine sehr dünne Schicht Gold ausbreitet. Es entsteht dann eine weifse Legirung von Gold-Silber, welche beständig ist. Es sind zum Gelingen viele Vorsichtsmafsregeln nöthig.

Schmelzfarben. Ein seither ziemlich dunkeles Gebiet, die Mischung und Bereitung der Schmelzfarben zur Porcellanmalerei, hat durch eine schätzbare Abhandlung von A. Wächter (3) wesentliches Licht erhalten, was um so dankenswerther ist, als die früheren Mittheilungen meist mit Zurückhaltung, die seinigen dagegen eben so offen als genau sind und ganz auf dem Boden der practischen Erfahrung fufsen. Er giebt feste Vorschriften über die Ingredienzien, Mischungsverhältnisse und Zubereitung von *Purpur*, *Violett*,

(1) Verh. Gew. Bef. Pr. 1847, 2. Lieferung, S. 67; Dingl. pol. J. CV, 36. — (2) Bull. soc. d'enc. Febr. 1847, 75; Dingl. pol. J. CIV, 204; Chem. Gaz. 1847, 395. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 115; LXIX, 99; Chem. Gaz. 1849, 65.

Rosa (diese drei mittelst Gold), *Gelb* (aus Antimon und Uran), *Grün* (aus Chromoxyd), *Blau* (aus Kobaltoxyd), *Schwarz* (aus Iridium, ferner aus Kobalt und Mangan), *Grau* (aus denselben Stoffen), *Roth* und *Braun* (beide aus Eisenoxyd, zum Theil aus Chrom), endlich von *weifsem Email* und *Farbenflufs*. Indem wir wegen des weiteren auf die Abhandlung verweisen, bemerken wir noch, dafs nach dem Verfasser die aufgebrannten Farben unter dem Mikroscop dreierlei Ansehen zeigen : 1) von homogenen durchsichtigen Gläsern; 2) von durchsichtigen farbigen Theilen, zerstreut in durchsichtigen farblosen Theilen; 3) ein emailartiges, oder von einem undurchsichtigen Niederschlag, zertheilt in einer durchsichtigen Grundmasse.

Steinzeug. Salvetat (1) hat folgende Sorten Steinzeug analysirt, wobei die Proben jedesmal nach dem Pulvern mit Wasser ausgezogen wurden, um etwa anhängendes Glasursalz zu entfernen : 1) Steingut von *Vauxhall* bei London, feine, weifsliche Masse, gut aufgedreht, mit poröser äufserer Oberfläche; Kochsalzglasur; 2) von *Helsingborg*, grobe, grauliche Masse, schlecht aufgedreht; Salzglasur; 3) von *Frechen*, dunkelbraune Masse, gut aufgedreht; erdige Glasur; 4) von Ziegler in *Voisinlieu*, gut gearbeitete, weifsliche Masse; Salzglasur; 5) von *St. Amand*, gewöhnliche Masse; Erdglasur; 6) von *Saveigniès*, hellbraune Masse, grob, sehr klingend; 7) *chinesisches* Steingut, sehr feine Masse, gut bearbeitet, rothbraun; 8) von *Japan*, dem vorigen ähnlich; 9) von *Baltimore*, sehr feine weifsliche Masse; 10) *Wedgwood*-Geschirr, feine, gelbliche Masse, sehr klingend und gut aufgedreht.

Die Ziffern der Analysen lassen deutlich erkennen, dafs es zweierlei Kategorien von Steinzeug giebt : solches mit 62 bis 66 pC. Kieselerde, wie No. 3 und die 5 letzten Nummern, die nicht, oder doch nur mit erdiger Glasur versehen werden; und solche mit 75 pC. Kieselerde, wie die

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 249; Dingl. pol. J. CIX, 440.

übrigen 4 Nummern, welche mit Kochsalz glasirt werden. — Es wird bei dieser Glasurmethode das Kochsalz stets zersetzt, sobald hinreichend Kieselerde vorhanden ist, gleichviel ob sie gebunden oder frei ist.

	Glasirtes Steinzeug					Unglasirtes Steinzeug				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kieselerde	74,00	74,60	64,01	74,30	75,00	65,80	62,00	62,04	67,40	66,49
Thonerde	22,04	19,00	24,50	19,50	22,10	27,64	22,00	20,30	29,00	26,00
Magnesia	—	Spur	0,92	0,80	Spur	0,64	Spur	Spur	—	0,15
Kalk	0,60	0,62	0,56	0,50	0,25	1,12	0,50	1,08	0,60	1,04
Eisenoxydul	2,00	4,25	8,50	3,90	1,00	4,25	14,00	15,58	2,00	6,12
Alkali	1,06	1,30	1,42	0,50	0,84	0,24	1,00	Spur	0,60	0,20
	99,70	99,77	99,91	99,50	99,19	99,89	99,50	99,00	98,60	100,00

Agriculturchemie. Verhältnifs des Stickstoffgehalts der Ernte zu dem des Düngers.

Schlofsberger (1) ist auf die nähere Beleuchtung des bekanntlich von Hermbstädt aufgestellten Satzes eingegangen, dafs der Stickstoff- (Kleber-) Gehalt der Körner der Getreidearten in geradem Verhältnifs zu dem Stickstoffgehalt des angewendeten Düngers stehe. Schon durch einige Widersprüche in Hermbstädt's Versuchen aufmerksam gemacht (wonach z. B. der Taubenmist mit 8 pC. Stickstoff Körner von nur 12 pC., die Ziegen- und Menschenexcremente mit 2 bis 3 pC. Stickstoff Körner von 33 pC. dieses Elementes erzeugten), verweist der Verfasser auf die (im Einzelnen noch zu veröffentlichende) Untersuchung von John, Repetenten in Hohenheim. Die im Jahre 1846 von demselben angestellten vergleichenden Versuche ergaben keine bedeutende, irgend constante Beziehung obiger Art. Ebensowenig war dies bei den Versuchen von Burnet in England der Fall, worauf sich der Verfasser weiterhin beruft. Burnet fand den Klebergehalt des Waizens in folgenden fünf Fällen : keine Düngung; Düngung mit Harn, Schwefelsäure und Holzasche; mit Harn, Schwefelsäure und Glaubersalz; mit Harn, Schwefel-

(1) Dingl. pol. J. CV, 451, aus Riecke's Wochenblatt 1847, No. 35.

säure und Kochsalz; mit Harn, Schwefelsäure und Natronsalpeter — nur zwischen 9,4 und 10,5 pC. verschieden.

Einflufs des Kochsalzes als Dünger.

Dubreuil, Fauchet und Girardin (1) haben Versuche über die Düngung des Korns (*blé russe)* in der Art angestellt, dafs das Salz auf die verschiedenen Abtheilungen des Feldes in verschiedenen Dosen angewendet wurde. Im Vergleich mit den Abtheilungen, welche kein Salz erhalten hatten, gab sich der Einflufs desselben durch ein entschieden fettes und mastiges Ansehen, aber auch in den meisten Fällen durch eine grofse Neigung zum Niederlegen zu erkennen. Im Allgemeinen war der Ertrag bei Salzdüngung höher, sowohl in Korn als Stroh, und zwar am meisten bei 3 bis 4 Kilogr. per Are. Jenseits dieser Dose ist die Wirkung mehr auf Stroh. Bei dem Marktpreis des Salzes (40 Fr. die 100 Kilogr.) bezahlt übrigens der Mehrertrag der Producte die Auslage nicht.

Das Feld war vor dem Versuch mit Klee bestellt und mit einer halben Düngung versehen.

Taubenmist.

In dem Laboratorium der königl. Ackerbaugesellschaft zu London (2) ist ägyptischer, als Handelsartikel eingeführter Taubenmist mit nachstehendem Resultat analysirt worden:

Wasser	6,65
Org. Substanz mit 3,27 pC. Stickstoff (= 3,96 Ammoniak)	59,68
Ammoniak	1,50
Alkalische Salze	0,42
Phosphors. Kalk und Magnesia	7,96
Kohlens. Kalk	2,37
Sand	21,42

Verhältnifs der Salpeterbildung zur Fruchtbarkeit des Bodens.

F. Kuhlmann (3) ist durch seine Versuche über die Verwandlung der Salpetersäure in Ammoniak und des Ammoniaks in Salpetersäure auf Betrachtungen über das Verhältnifs dieser Erscheinungen zur Fruchtbarkeit des Bodens geleitet worden. Sie haben ihn auf den Schlufs geführt, dafs hierbei verschiedene Vorgänge und Einwir-

(1) Compt. rend. XXVI, 308; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 333. — (2) Dingl. pol. J. CVI, 159. — (3) Ann. ch. phys. [3] XX, 223; J. pr. Chem. XLI, 289.

kungen stattfinden : eine oberflächliche, welche das fruchtbarmachende Element (kohlens. Ammoniak) unter dem Einflufs des atmosphärischen Sauerstoffs durch Salpeterbildung fixirt; und eine in einer gewissen Tiefe stattfindende, welche die Salpetersäure unter dem Einflufs der faulen Gährung in Ammoniak zurückführt. — Beide, Action und Reaction, müssen nach ihm Hand in Hand gehen, wenn die Fruchtbarkeit befördert werden soll; wenn gewisse Landstriche zur zweiten Bedingung nicht geeignet sind, so häuft sich der Salpeter, es entstehen Salpetergruben, wie auf Ceylon, in Indien u. a. — (Vergl. S. 385 und 391.)

Verhältnifs der Salpeterbildung zur Fruchtbarkeit des Bodens.

Kuhlmann (1) hat ferner eine Fortsetzung seiner agronomischen Versuche über die Natur des Düngers geliefert. Diese führen ihn zu dem allgemeinen Schlufs, dafs die stickstoffhaltigen Theile des Düngers die Hauptträger seiner Wirksamkeit sind, und dafs die salzigen Bestandtheile einen Antheil daran haben, der um so gröfser ist, je mehr sie sich (unter günstigen Bedingungen) dem passenden Grade der Auflöslichkeit nähern. Hinsichtlich der zahlreichen und interessanten Einzelnheiten verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Mineraldünger.

Persoz (2) erhielt ein augenscheinlich und auffallend günstiges Resultat, als er Hortensien, in gewöhnliche Gartenerde gesetzt, mit einem Gemisch von 3 Kilogr. Knochenkohle, 1,5 Kilogr. Salpetersäure und 0,5 Kilogr. phosphors. Kali düngte. Sie überholten andere Hortensien, welche zur Vergleichung unter gleichen Umständen in Haideerde gesetzt wurden, aber ungedüngt blieben, an Blatt- und Blüthenentwickelung bei weitem. Eben so verhielt sich ein Weinstock bei Düngung mit 0,5 Kilogr. Kalisilicat, 1,5 Kilogr. Kalk-Kaliphosphat und dem gleichen Gewicht getrockneten Bluts und Gänseexcrementen; er trieb Jahrestriebe von 11 Meter

(1) Ann. ch. phys. [3] XX, 265; J. pr. Chem. XLI, 417; XLII, 63; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 600. — (2) Compt. rend. XXIV, 559; J. pr. Chem. XLI, 454; Ann. Ch. Pharm. LXV, 126; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 255.

Mineraldünger. Länge, und auf 9 Schossen 25 Trauben, während ein gleicher nicht gedüngter Weinstock nur Triebe von 4,6 Meter und 4 oder 6 Blüthen lieferte, die wieder verkümmerten.

Polstorff (1) hat über die Ernährung der Pflanzen durch die mineralischen Stoffe und über die Form, welche die Wirksamkeit letzterer bedingt, zwei Reihen von Versuchen angestellt. Die eine Reihe ist im begrenzten Raum (bleigefütterten Kasten), die andere im Freien, beide mit Gerste ausgeführt worden. Bei der ersten Reihe wurden die Pflanzen in Ziegelmehl gezogen und die Proben resp. mit kiesels. Natronkali, kohlens. Kalkkali, phosphors. Kalknatronkali, Knochenerde, Gyps, phosphors. Magnesia-Ammoniak, menschlichen Excrementen, Asche von diesen und Asche der Gerstenpflanze gedüngt. Es ergab sich im Allgemeinen : dafs die Gerste in einem Boden, der nur die Aschenbestandtheile enthält, sich vollständig ausbilden kann; dafs daher der Stickstoffgehalt der Körner nicht abhängig ist vom Boden; dafs endlich verschiedene Formen (Zustände) des Mineraldüngers von ganz verschiedenem Erfolg sein können. So lieferten die Excremente einen weit höheren Ertrag, als die Asche derselben, beide als Dünger angewendet. — Bei Versuchen im Freien, mit denselben Mineraldüngern, waren die zwei Hauptergebnisse, dafs phosphors. Magnesia-Ammoniak für sich auf die Körnerbildung gar nicht, auf die Halmbildung schädlich wirkt, und dafs der ammoniakfreie Mineraldünger hemmend auf die Vegetation wirkt.

Seeschlamm als Dünger. J. Th. Herapath (2) hat zwei natürliche mineralische Producte untersucht, welche in grofsem Mafsstabe zur Düngung verwendet werden. Das eine ist der Seesand von den Küsten von *Devonshire* und *Cornwall*, im speciellen Fall 1) von einer Bucht bei *Ilfracombe*, welcher am besten für schweren Thonboden taugt; das andere die sogenannte

(1) Ann. Ch. Pharm. LXII, 192; Pharm. Centr. 1847, 707. — (2) Chem. Gaz. 1848, 342.

»*Corallines*« 2), welche das Hauptingredienz von Barker's *submarine manure* ausmachen, wozu sie mit Salz calcinirt und mit Abtrittdung, Fischen etc. versetzt werden.

	1.	2.
Wasser	0,500	2,010
Lösliche Salze . . .	0,300	Spur
Organische Materie .	2,420	9,040
Kohlens. Kalk . . .	47,438	84,257
„ Magnesia .	0,097	1,378
Schwefels. Kalk. . .	Spur	Spur
Phosphors. Kalk . .	0,025	0,100
Eisenoxyd }	0,460	0,820
Thonerde }		—
Fluorcalcium	—	Spur
Sand und Kieselerde	18,760	2,400
	100,000	100,000

Die löslichen Salze bestehen hauptsächlich aus Koch-, Glauber- und Bittersalz mit etwas Kali.

No. 1 gab 0,1845 pC., No. 2 gab 0,689 pC. Stickstoff, welche entsprechen resp. 0,224 und 0,837 Ammoniak.

Die Gegenwart von phosphors. Kalk in plutonischen Gesteinen war von Fownes dargethan, aber später von Kersten bestritten worden. Neuerdings findet aber Deck (1) die Zusammensetzung eines Minerals aus compactem Basalt von der blauen Koppe beim Meifsner (Kurhessen) = $Ca\left\{\begin{matrix}Cl\\Fl\end{matrix}\right. + 3\ (CaO,\ 3\ PO_5)$, oder gleich der des Apatits. Also eine neue Bestätigung der Beobachtung von Fownes, nachdem schon Phosphorsäure in einem Hornblendegestein von Arendal in Norwegen nachgewiesen worden. Phosphors. Kalk in Felsarten.

Von J. Müller (2) sind vier Bodenarten untersucht, aber dabei anzugeben unterlassen worden, in welchen geognostischen und agronomischen Verhältnissen sie sich vorfanden; ebensowenig hat es der Verfasser für gut gefunden, von der Beschaffenheit mehr als Farbe und Korn anzuzeigen. Eine der Proben war mit »wellenförmigen Runzeln« versehen und zeigte Stücke eines Schalthiers. Weder bei dieser, noch bei den andern Proben ist eine mechanische Scheidung der chemischen vorausgegangen. Wir verweisen diejenigen, welche sich für die Zusammensetzung der vier Erdklumpen interessiren sollten, auf die Abhandlung. Bodenanalysen.

(1) Chem. Gaz. 1848, 344. — (2) Repert. Pharm. [2] XLV, 310.

Hinsichtlich Analysen von Bodenarten vergl. bei Flachsbau und bei den Untersuchungen von Pflanzenaschen und Pflanzentheilen.

Untersuchungen von Pflanzenaschen u. Pflanzentheilen.

Die Untersuchung der mineralischen Bestandtheile der Pflanzen, welche ihrer vorwiegenden technischen Beziehungen wegen, insbesondere zur Landwirthschaft, in diesen Abschnitt gezogen worden ist, hat noch immer fortgefahren die Aufmerksamkeit der Chemiker zu fesseln. Ein Blick auf die zahlreichen analytischen Arbeiten läfst sogleich erkennen, dafs man u. a. Eine Richtung vorzugsweise verfolgt und studirt hat : nämlich den Einflufs des Bodens auf die Aschenstoffe und die Vertheilung ihrer Bestandtheile nach den Organen der Pflanzen. Wenn man zugiebt, dafs das Normale und Gesetzmäfsige in dem mineralischen Bestande der Pflanzen — bei der so überaus grofsen Veränderlichkeit desselben — nur gleichsam auf statistischem Wege, d. h. nur dann ermittelt werden kann, wenn man die Untersuchungen vervielfältigt und unter allen denkbaren Umständen und Einflüssen wiederholt, und auf diese Art das Zufällige und Individuelle allmälig erkennt und eliminiren lernt, so kann man diese Richtung nur eine erfreuliche nennen. Zugleich ist mehrfach der Mineralbestand in Beziehung auf das Wachsthum studirt, und so eine Entwickelungsgeschichte der Pflanzen in diesem Sinne angebahnt worden.

Wir haben die Ergebnisse der Analyse in den beiliegenden Tabellen übersichtlich zusammengestellt, und fügen — indem wir uns darauf beziehen — im Folgenden dasjenige hinzu, was im Einzelnen bemerkenswerth ist.

Wallnufs.

Glasson: Analyse der Wallnufsasche *(Juglans regia)* (1); blofse Anzeige der analytischen Resultate, ohne Angabe der Methode der Einäscherung. Es hätte bemerkt werden müssen, ob die Asche der Nufs im Ganzen, oder nur einzelner Theile untersucht ist. No. 12 der Tabelle.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXI, 343; J. pr. Chem. XLI, 91; J. pharm. [3] XII, 74.

Asc

(Zu

(A)

20.	21.	2	41.	42.	43.	44. a.	44. b.	Ordnungsnummer
berg	Herapat						Wittstein	
							Vitis hederacea	
troh	Rettig-Wurzel	Kaf bol ne	rüne Schale der rüchte von der Weintraube"	Mehlkern der Früchte von der „Kreuzhorst"	Grüne Schale der Früchte von der „Kreuzhorst"	Braune Schale der reifen Früchte	Grüne Blätter	
5,44	18,77	16,	47,48	36,67	54,02	37,63	23,97	Kali.
3,71	18,48	6,	—	—	—	—	12,01	Natron.
1,00	13,51	27,	6,64	10,20	8,14	13,54	20,26	Kalk.
5,57	1,39	5,	0,86	0,36	0,68	1,94	8,06	Magnesia.
—	—	—	—	—	—	—	0,07	Thonerde.
1,16	—	—	—	—	—	—	0,67	Eisenoxyd.
0,28	—	—	—	—	—	—	—	Manganoxyd.
6,19	3,75	1,	0,76	1,02	1,22	2,94	3,09	Schwefelsäure.
3,48	—	—	—	—	—	—	—	Chlorwasserstoff-Säure.
—	—	—	—	—	—	—	1,80	Chlor.
2,49	0,26	0,	0,43	0,15	0,37	0,69	5,00	Kieselerde.
8,55	23,81	—	24,61	13,07	27,97	18,88	9,97	Kohlensäure.
2,13	8,99	40,	3,98	19,15	5,40	15,36	15,10	Phosphorsäure.
—	0,13	—	—	—	—	—	—	Phosphors. Eisenoxyd.
—	—	—	—	—	—	—	—	Phosphors. Kalk, -Magnesia und -Eisenoxyd.
—	—	—	15,42	19,38	2,20	9,02	—	Chlorkalium.
—	10,89	0,	—	—	—	—	—	Chlornatrium.
—	—	—	—	—	—	—	—	Kohle.
—	—	—	—	—	—	—	—	Sand.
0,00	100,00	100,	00,00	100,00	100,00	100,00	100,00	Summe.
3,600	8,285	3,	7,29	2,26	4,53	1,70	1,56	Aschenprozente.

(D)

60.	161.	162.	163.	164.	165.	Ordnungsnummer
	Porter					
'on ıblin	Schottischer	von London	von London	von Dublin	Schottischer	
h.6P.	2 Sh.	2 Sh.	2 Sh.	2 Sh.	2 Sh.	
?,04	20,88	16,03	22,88	21,38	18,86	Kali.
?,72	38,77	50,82	30,52	24,01	33,76	Natron.
1,54	1,62	1,31	1,33	0,83	1,34	Kalk.
),51	0,17	0,10	1,27	1,19	1,39	Magnesia.
—	—	—	—	—	—	Thonerde.
—	—	—	—	—	—	Eisenoxyd.
—	—	—	—	—	—	Manganoxyd.
1,57	6,36	4,53	4,97	2,76	2,18	Schwefelsäure.
—	—	—	—	—	—	Chlorwasserstoff-Säure.
;,78	0,15	7,42	10,92	10,10	11,39	Chlor.
;,94	13,28	9,52	15,24	19,74	18,60	Kieselerde.
—	—	—	—	—	—	Kohlensäure.
7,89	18,77	10,28	12,86	19,99	12,48	Phosphorsäure.
—	—	—	—	—	—	Phosphors. Eisenoxyd.
—	—	—	—	—	—	Phosphors. Kalk, -Magnesia und -Eisenoxyd.
—	—	—	—	—	—	Chlorkalium.
—	—	—	—	—	—	Chlornatrium.
—	—	—	—	—	—	Kohle.
—	—	—	—	—	—	Sand.
0,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	Summe.
5,720	6,050	9,001	14,579	11,113	6,054	Aschenprozente.

Thornton J. Herapath: Asche der Rettigwurzel (1) und der Kaffeebohnen (2); beide nach Rose's Methode, d. h. Verkohlung des Vegetabils, Ausziehen der Kohle und Einäscherung des Rückstandes. No. 21 und 22 der Tabelle. Rettig. Kaffeebohnen.

Carl Etti (3): Wurzel von *Beta vulgaris italica* (No. 140 der Tabelle); völlig getrocknet und dann im Platintiegel eingeäschert. Der Ueberschufs in der Summe der Bestandtheile rührt daher, dafs die Kohlensäure nicht direct bestimmt, sondern nach der Voraussetzung berechnet ist, als ob alle disponiblen Basen damit nach der Einäscherung gesättigt geblieben wären. Beta vulgaris.

J. Namur : Asche der Blätter von *Brassica rapa* (4). No. 18 der Tabelle. Ohne weitere Angabe. Brassica rapa.

C. Rammelsberg : Analyse der Asche des Samens, sowie des Strohes der Flachspflanze (5). Tabelle No. 19 und 20. Ohne weitere Angabe. Flachs.

Thomas Rowney und H. Blow: Analyse der Asche des Orangenbaums (6). No. 13 bis 17 incl. der Tabelle. — Das Material stammt von den Pflanzungen des Hrn. Da Cumara auf der Insel St. Michael. Darstellung der Asche durch directe Einäscherung in einem offenen Tiegel; die Früchte vorher ausgekernt und getrocknet. Um die etwa reducirten schwefels. Salze wieder herzustellen, wurde die Asche im Platintiegel mit etwas Quecksilberoxyd geglüht. Die Analysen bestätigen die schon von Saussure gemachte Beobachtung, dafs die mineralischen Bestandtheile sich in demjenigen Theil der Pflanzen am meisten anhäufen, worin der vegetative Procefs die meiste Thätigkeit entwickelt; sie betragen in den Blättern 3- bis 4mal mehr als in den Früchten, Kernen und dem Stamm. — In den Wurzeln, Blättern und dem Stamm herrscht der Kalk, in den Früchten Orangenbaum.

(1) Chem. Gaz. 1848, 279. — (2) Chem. Gaz. 1848, 159; Pharm. Centr. 1848, 461. — (3) Repert. Pharm. [2] XLV, 187. — (4) Ann. Ch. Pharm. LIX, 264; Phil. Mag. [3] XXXIII, 78; J. pharm. [3] XIII, 51; Froriep's Not. 1848, 151; J. pr. Chem. XL, 128. — (5) J. pr. Chem. XLI, 350. — (6) Phil. Mag. [3] XXXI, 271; J. pr. Chem. XLII, 322; Pharm. Centr. 1847, 655; Chem. Gaz. 1847, 227.

und Kernen das Alkali vor. In den Kernen ist der Phosphorsäuregehalt bedeutend, obwohl geringer als in den sonst ähnlichen Citronenkernen nach Souchay.

Raps und Erbsen.

C. Rammelsberg untersuchte die Vertheilung der unorganischen Bestandtheile der Pflanzen in den einzelnen Theilen, und zwar im vorliegenden Fall bei Raps und Erbsen (1) No. 1, bis 8 incl. der Tabelle. — Bemerkenswerth ist, dafs in den Samen beider Vegetabilien ausschliefslich Kali, in dem Stroh dagegen auch Natron, und zwar dieses in überwiegender Menge, enthalten. Die Erden herrschen im Stroh, die Phosphorsäure herrscht im Samen vor. Das Stroh enthält beträchtlich mehr, beim Raps 8-, bei den Erbsen 22mal soviel Kohlensäure, als die Samen. — Die Darstellung der Asche geschah nach Rose's Methode; das durch Auskochen der Kohle erhaltene ist in der Tabelle als »löslicher Theil«, das durch Einäscherung der ausgezogenen Kohle erhaltene als »unlöslicher Theil« bezeichnet. »Natürlich« bemerkt der Verfasser, »ist dies (der lösliche Theil) nicht die ganze Menge (des wirklich Auflöslichen), da die Pflanzenkohle vermöge ihrer Structur die vollständige Extraction — verhindert«.

O. L. Erdmann, Tabelle No. 9 bis 11 incl., theilt vorläufig in Anschlufs an Obiges Analysen über dieselben Vegetabilien (2) aus einer später zu veröffentlichenden gröfseren Arbeit mit. Sie bestätigen im Allgemeinen die von Rammelsberg gezogenen Schlüsse, zeigen aber zugleich, welche bedeutende Unterschiede die Verschiedenheit des Standorts zur Folge hat.

Wachsthum der Wicke.

J. Schleiden und E. Schmid (3) haben die Entwickelung der Wickenpflanze (*Vicia sativa*) durch Vergleichung der Elementarzusammensetzung in verschiedenen Wachsthumperioden studirt. Die Pflanzen wurden den 15. Mai ausgesäet und resp. am 2. Juni (erste Periode),

(1) Pogg. Ann. LXXI, 148; J. pr. Chem. XLI, 84. — (2) J. pr. Chem. XLI, 89. — (3) Aus dem 3. Programm des physiol. Instituts zu Jena in Pogg. Ann. LXXI, 138; Pharm. Centr. 1847, 532.

12. Juli (zweite Periode, Blüthe), 6. August (dritte Periode, Mitte der Reife) und 3. September (vierte Periode, Ende der Reife) für den Versuch eingesammelt. Die Wägungen sind Durchschnittswägungen von einigen hundert Exemplaren jedesmal, und geben daher gewissermafsen das Gewicht der mittleren, oder Normalpflanze. — In der ersten Periode ist das Gewicht dieser Normalpflanze im Verhältnifs von 1:1,29 kleiner, als das des Samens, während sich der absolute Gehalt an Stickstoff gleich bleibt, der an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff etwa um ein Drittheil kleiner, der Aschengehalt um etwa 47 pC. gröfser ist; in den folgenden Perioden nimmt das absolute Gewicht der ganzen Pflanze und jedes einzelnen Bestandtheils zu. Die absolute Menge des Stickstoffs vermehrt sich von der ersten bis zur vierten Periode um das 32fache, die des Kohlenstoffs um das 67-, die des Wasserstoffs um das 65-, die des Sauerstoffs um das 71- und die des Aschengehaltes um das 70fache. — Während des Wachsthums ändert sich die Vertheilung dieser Bestandtheile sehr wesentlich: der Stickstoff vermindert sich im Stengel von 9,11 auf 2,36 pC.; die Aschenbestandtheile ziehen sich in der letzten Periode aus dem Stengel mehr und mehr in die Samen und Hülsen. Wir verweisen wegen der Details auf die Originalabhandlung. Wachsthum der Wicke.

H. Watts: Analyse der Hopfenasche; No. 23 der Tabelle (1). Der Hopfen war von derjenigen Varietät, welche gewöhnlich »*the Grape*«, d. i. Traubenhopfen genannt wird, und stammt von schwerem Thonboden bei *Hawkhurst* in *Kent*. Die Ernte war eine mehr als mittlere, nämlich 12 Ctr. englisch (zu 112 Pfund) per Acre, getrockneter versendbarer Hopfen (Blüthe). In diesem Zustande, in welchem er eingeäschert wurde, verliert er noch 11,5 pC. Feuchtigkeit bei 100°. Durch Behandlung der Asche mit kochendem Wasser lösten sich im Mittel von zwei Versuchen 35,77 pC. und blieben ungelöst 64,23 pC. Der Hopfen.

(1) Phil. Mag. [3] XXXII, 54.

Hopfen. lösliche Theil bestand aus Chlornatrium, Chlorkalium, kohlens., schwefels., kiesels. und phosphors. Kali; der unlösliche Theil aus kohlens. Kalk und Magnesia, aus phosphors. Kalk, Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd, sowie aus Kohle und Sand. Aus dem Aschengehalt und Ertrag des Hopfens berechnet Watts, dafs mit jeder Ernte dieses Hopfens dem Boden per Acre 87 Pfund Bestandtheile entzogen worden, worunter 12 bis 13 Unzen Phosphorsäure, 17 Pfund Kali und 15 Pfund 10 Unzen Kieselerde. Hieraus erklärt sich die sehr erschöpfende Wirkung des Hopfens auf den Boden.

Rofskastanie. E. Wolff hat in einer ausführlichen Untersuchung der in den verschiedenen Theilen des Rofskastanienbaums (*Aesculus hippocastanum*) enthaltenen mineralischen Stoffe (1), Tabelle No. 31 bis 44 a incl., einen Beitrag zur Lösung der Frage geliefert, wie die Gewichtsverhältnisse der mineralischen Stoffe beim Uebergang von einem Organ in das andere modificirt werden, und wie sie in den Organen vertheilt sind. Um den Resultaten einen allzu localen Character zu benehmen, sind die untersuchten Pflanzentheile von zwei Standorten gewählt worden : 1) von der »*Weintraube*« bei Halle, einer auf tiefkrumigem, steinigen Porphyrgrund gelegenen Kaffeewirthschaft; 2) von der »*Kreuzhorst*« bei Magdeburg, einem feuchten, oft überschwemmten, humusreichen Waldboden, worin die Kastanien kräftiger gedeihen als im vorigen. Die Feuchtigkeitsbestimmungen lieferten für die einzelnen Theile folgendes Resultat :

Pflanzentheile	Trockene Substanz	Wasser	Pflanzentheile	Trockene Substanz	Wasser
1. Holz	51,55	48,45	10. Unreife Früchte	18,99	81,01
2. Bast	45,02	54,98	11. Reife Früchte .	—	—
3. Rinde	—	—	12. Kernsubstanz .	47,12	52,88
4. Blattstengel . .	15,96	84,04	13. Kernsubstanz .	50,33	49,67
5. Blätter. . . .	24,59	75,41	14. Grüne Schale .	17,30	82,70
6. Blüthenstengel .	14,71	85,21	15. Dieselbe . . .	18,88	81,12
7. Kelch	16,84	83,16	16. Braune Schale .	36,00	64,00
8. Staubfäden . .	16,40	83,60	17. Dieselbe . . .	39,09	60,91
9. Blumenblätter .	13,55	86,67			

(1) J. pr. Chem. XLIV, 385; Pharm. Centr. 1848, 913.

Die Methode, nach welcher die mineralischen Bestandtheile aus dem Vegetabil abgeschieden wurden, ist im Wesentlichen die von Rose und Erdmann. Wolff verkohlte die Substanz zuerst bei möglichst niedrigem Hitzgrade in der nichtglühenden Muffel; er zog dann die Kohle nach einander zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure aus, trocknete den Kohlerückstand und äscherte ihn vollständig im Muffelofen ein. Die meist sehr unbedeutende Aschenmenge wurde ebenfalls mit Säure aufgelöst und die vereinigten Säureauszüge, der wässerige Auszug und der unlösliche Rückstand jeder besonders analysirt. Rofskastanie.

Das Verhältnifs des löslichen zu dem in heifsem Wasser unlöslichen Theil der Mineralbestandtheile ergab sich, in Procenten ausgedrückt, wie folgt :

Pflanzentheile	In Wasser löslich	In Wasser unlöslich	Pflanzentheile	In Wasser löslich	In Wasser unlöslich
Junge Rinde . . .	11,35	88,65	Blumenblätter . . .	72,20	27,80
Junges Holz . . .	29,21	70,79	Junge, unreife Früchte	77,77	22,23
Blattstengel	59,38	40,62	Reife Früchte . . .	78,85	21,15
Junge Blätter . . .	39,77	60,23	Grüne Schale d. Früchte	85,37	14,63
Blüthenstengel . . .	81,16	18,84	Dieselbe	81,96	18,04
Kelch u. Fruchtknoten	72,70	27,30	Kernsubstanz „ „ „	77,02	22,98
Staubfäden	72,22	27,78	Braune Schale „ „	68,77	31,23

Der Verfasser giebt nun eine umfassende Berechnung der Sättigungscapacität der Asche für organische Substanzen, nach der Summe des Sauerstoffs desjenigen Antheils der Basen, welcher disponibel bleibt, wenn man den den Mineralsäuren zukommenden Theil abrechnet. Die Rechnung (für deren Einzelnheiten das Original zu vergleichen ist) ergab in runder Zahl für die Rinde 27, für Holz und Blätter 24, für die Blattstengel und die braune Schale der Früchte 21 und für alle übrigen Theile 18 pC. disponiblen Sauerstoff. Es zeigte sich ferner, dafs für dieselben Pflanzentheile von verschiedenen Orten und Bodenarten dieser Sauerstoff gleich bleibt, aber auch durchaus keine Vertretung der Basen unter einander stattfindet. So berechnete sich z. B. die Menge der an Kohlensäure gebundenen Basen :

Rofskastanie.

	Kernsubstanz von der «Weintraube»	Kernsubstanz von der «Kreuzhorst»	Grüne Fruchtschale von der «Weintraube»	Grüne Fruchtschale von der «Kreuzhorst»
Kalkerde	5,69	4,58	6,62	6,90
Magnesia	1,29	1,41	1,69	1,20
Kali	93,02	94,01	91,69	91,90
Sauerstoffgehalt dieser Basen	17,93	17,83	18,14	18,05

In Betreff der Vertheilung der einzelnen Aschenbestandtheile stellte sich Folgendes heraus. Die *Kalkerde* ist entschieden in der Rinde vorwiegend, und nimmt einerseits nach dem Holz, Blattstengeln und Blättern, noch mehr aber andererseits nach den Blüthen- und Fruchtorganen ab. Umgekehrt verhält sich das *Kali*. Die *Magnesia*, als sehr untergeordneter Gemengtheil, läfst keinen entschiedenen Character erkennen. Dasselbe gilt von der *Schwefelsäure*, doch ist hierbei bemerkenswerth, dafs diese Säure, während sie in den Blättern in mehreren Procenten angetroffen wurde, dennoch in Rinde und Holz absolut fehlt, obgleich diese Organe zwischen Blättern und Boden ihre Stellung haben. Das *Chlorkalium* häuft sich am meisten in den Blattstengeln und den Fruchtorganen, doch ist für letztere der Standort vom entschiedensten Einflufs, indem es das einemal in der Kernsubstanz, das anderemal in den äufseren Schalen vorherrscht. Der *Kohlensäuregehalt* nimmt, wenn man von Holz und Rinde ausgeht, nach den Blättern hin ab, aber nach den Blüthen und Früchten hin entschieden zu, welche letzten in Uebereinstimmung mit allen bis jetzt gemachten Beobachtungen zugleich der Hauptsitz der *Phosphorsäure* (des Phosphors) sind. Von der Kieselerde sind überhaupt kaum mehr als Spuren vorhanden.

Man darf bei solchen Betrachtungen über die Vertheilung der Aschenbestandtheile in den verschiedenen Organen nicht aufser Augen setzen, dafs alles lediglich relative Bedeutung hat. Ein wahrhaft dem Sachverhalt entsprechendes Bild liefse sich nur geben, wenn man zugleich das absolute Gewicht der Organe des Baumes selbst wüfste und in Rechnung nähme.

Es folgt nun eine Vergleichung des mineralischen Bestandes der einzelnen Organe im Ganzen, zuvörderst zwischen Rinde und Holz. Dabei zeigt sich, dafs die Asche der Rinde betrachtet werden kann als Asche des Holzes (0,3 Th.) mit kohlens. Kalk in grofsem Ueberschufs (0,7 Th). Jene 0,3 Mineralbestandtheile der Rinde, welche in ihrer Mischung mit denen der Asche des Holzes zusammenfallen, betrachtet Wolff als die normale Mischung der Mineralstoffe des von den Wurzeln aufsteigenden Saftes, und nimmt sie zum Ausgangspunkt bei seinen weiteren speculativen Untersuchungen über die Aschen der übrigen Organe. Die Zusammensetzung dieser Normal-Saftasche wäre : Kalkerde 35,71, Magnesia 4,72, Kali 23,52, Chlorkalium 16,26, Phosphorsäure 16,79, Kieselerde 3,00, und der Sauerstoffgehalt der für Kohlensäure disponiblen Basen = 24,25 für 100 Th. derselben. Rofskastanie.

Die Asche der Blattstiele ist hiernach zu betrachten als Normal-Saftasche, worin der auflösliche Theil durch 15 pC. Chlorkalium, ebensoviel schwefels. Kali und 30 pC. kohlens. Kalk vermehrt ist. Die procentische Zusammensetzung der Blätterasche wird erhalten, wenn man von den in Wasser unlöslichen Theilen der Blattstielasche 10 pC. kohlens. Kalk abzieht und dem löslichen Theil 60 pC. schwefels. Kali hinzufügt. Die Zusammensetzung der unlöslichen Theile der Asche der Blüthenstengel ergiebt sich, wenn man von der Normal-Saftasche und zwar von dem unlöslichen Theil derselben 50 pC. kohlens. Kalk abzieht; die der löslichen Theile durch Hinzufügen von 15 pC. Chlorkalium, 25 pC. phosphors. und 15 pC. schwefels. Kali. — Fügt man den in Wasser unlöslichen Theilen der Blüthenstengel 20 pC. kohlens. Kalk zu und den löslichen Theilen 20 pC. kohlens. Kali, so hat man die Zusammensetzung der Asche der reifen Früchte, oder eigentlich der mittleren Zusammensetzung der Asche des Kerns und der Schale (1). Die 20 pC. kohlens. Kalk kommen allein der

(1) Da Kern und Schale der Frucht möglicher Weise sehr un-

grünen Schale zu Gute; dagegen ist die Kernsubstanz, was lösliche Aschentheile betrifft, um einen Minderbetrag von 10 pC. Chlorkalium und den ganzen Gehalt von phosphors. Kali von der äufseren Schale verschieden.

Wir verweisen übrigens für die zahllosen Einzelheiten und Details auf diese höchst dankenswerthe Arbeit selbst, welche mehr als 100 Octavseiten einnimmt.

Wittstein (1) hat die Asche der grünen Blätter von *Vitis hederacea* analysirt (No. 44.b. der Tabelle).

Weinstock. Ueber den Weinstock und seine Cultur sind mehrere Untersuchungen unternommen worden; zunächst hat Crasso (2) die seinigen fortgesetzt und zwar diesmal zur Beantwortung der Frage, wie weit die Verschiedenheit (in Blume und Geschmack) der Weine je nach Boden und Rebsorten sich in dem Bestand an mineralischen Stoffen im Moste ausspricht. Die Analysen folgender Theile des Weinstocks sind nach Will und Fresenius' Methode ausgeführt; die Bestimmung der Phosphorsäure geschah mit schwefels. Magnesia; die Einäscherungen wurden in der Platinschale über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge ausgeführt.

No. 45 der Tabelle. Most von unreifen blauen Trauben des Kleinburgunders oder schwarzen Clävners (Metzger). Südliche Lage eines Porphyrabhangs. Die Beeren weich, durchscheinend, nach innen noch ganz grün, nur nach der Sonnenseite hellroth. — No. 46 der Tabelle. Most von reifen blauen Trauben derselben Art und desselben Standorts; Beeren gleichmäfsig tiefblau. — No. 47 der Tabelle. Most von reifen blauen Trauben des Kleinburgunders. Südliches Berggehäng mit schwererem, aus Plänermergel entstandenem Thonboden. Farbe der Beeren heller als die vorigen, be-

gleiche Gewichtsmengen ausmachen, so beruhen die aus obigem arithmethischen Mittel gezogenen Schlüsse auf unsicherer Grundlage.

(1) Repert. Pharm. [2] XLVI, 329; Pharm. Centr. 1847, 739. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXII, 59; Pharm. Centr. 1847, 565. Zu vergl. die frühere Abhandlung Ann. Ch. Pharm. LVII, 69.

sonders an der inneren Seite. — No. 48 der Tabelle. Most von reifen grünen Trauben des Schönfeilners oder grünen Sylvaners (Babo und Metzger). Lage und Boden wie No. 45. Gehört zu den besseren Sorten. Farbe der Beeren selbst bei höchster Reife grün. — Die übrigen Verhältnisse dieser 4 Mostarten folgen hier tabellarisch : Weinstock.

No. der Tabelle	Erndtezeit 1845	Spec. Gew. des Mostes	100 Theile Most bedürfen zur Sättigung kohlens. Kali :
45	13. September	1,060	1,520
46	22. October	1,085	1,055
47	28. „	1,080	1,250
48	22. „	1,065	1,110

No. 49 der Tabelle. Blaue Schalen des Kleinburgunders, welche beim Pressen von No. 45 zurückbleiben. — No. 50 der Tabelle. Grüne Schalen des Schönfeilners, ebenso von No. 48 erhalten. — No. 51 der Tabelle. Kerne des Kleinburgunders mit No. 45 erhalten. — No. 52 der Tabelle. Kerne des Schönfeilners, ebenso von No. 48. — No. 53 der Tabelle. Holz des Kleinburgunders auf verwittertem Plänermergel.

Im Allgemeinen zeigen die Resultate von Crasso's Analysen, dafs die Verschiedenheiten in den Mineralbestandtheilen des Saftes ebenso bedeutend sind nach den Arten der Reben, als nach dem Standort; sie zeigen ferner, dafs der Betrag der Mineraltheile am meisten an Alkali und Phosphorsäure mit der Reife wächst; sie bestätigen endlich für die Reben, was Wolff für die Kastanien gefunden, dafs nämlich im Holz der Kalkgehalt vorherrscht, in den Früchten aber gegen das Alkali zurücktritt.

In ganz ähnlichem Sinn wie Crasso, aber mit ungleich weniger Gründlichkeit und Zuverlässigkeit, hat Walz (1) die Reben und Trauben der Umgegend von

(1) Jahrb. pr. Pharm. XV, 65. Frühere Analysen über die Asche des Weinstocks vergl. Jahrb. pr. Pharm. XIII, 93; im Auszug Pharm. Centr. 1847, 120.

Weinstock. Heilbronn untersucht. Die in der Tabelle No. 54 bis 56 aufgeführten Analysen beziehen sich auf folgende Proben: No. 54 der Tabelle. Clevner Reben, mit den Blättern. — No. 55 der Tabelle. Riesling Reben mit den Blättern. — No. 56 der Tabelle. Drollinger Reben mit den Blättern.

Schon diese Bezeichnung ist sehr unbestimmt. Ist hier jedesmal ein ganzer Rebstock eingeäschert? Oder wieviel Holz, Rinde und Blätter jedesmal genommen worden? Die Einäscherung geschah »nach der bekannten Methode« (welcher?).

Wo möglich noch weniger Umsicht zeigt die Analyse der verschiedenen Weinbergsboden, welche theilweise dem Keuper angehören, am Fufs der Gehänge jedoch aus Löfs mit Gerölle bestehen. Von einer vorläufigen mechanischen Trennung des bereits verwitterten Bodentheils vom unaufgeschlossenen Geröll ist natürlich keine Rede. Ebensowenig von einer Scheidung nach Löslichkeit. Der Verfasser giebt kein Quartier; seine Proben werden ohne Barmherzigkeit in »ein feines Pulver« verwandelt und den Agentien zur Beute hingeworfen! Er findet auch nichts dabei, die aus der analysirten Probe erhaltenen Resultate dem ganzen Acker zur Last zu schreiben. Ein Geröllstück mehr oder weniger, ein Feuerstein, den ein Bauer verloren hat, in jener Handvoll Probeerde, und der Kieselerdegehalt der Heilbronner Weinbergerde verdoppelt sich! Da der Gang der Analyse nicht angegeben ist, so müssen wir es dem Verfasser überlassen, das Räthsel eines Gehaltes von 8 pCt. freier Thonerde (neben kieselsaurer), von 8 pCt. Alkali u. s. w. zu erklären. Wir übergehen diese werthlosen Resultate und die im Original folgenden von 6 Arten Most aus gleichen Gründen.

Most. In den Mostarten sind nicht nur die mineralischen, sondern auch die organischen Bestandtheile bestimmt, alles auf die dritte Decimalstelle, aber ohne Angabe der Methode; Letzteres ist zu bedauern, weil man sonst hätte lernen können, nicht nur wie Wein-, Trauben-, Aepfel- und Citron-

säure, sondern auch wie Zucker, ja Gummi und Gerbestoff auf 0,001 bestimmt werden. Selbst unbekannter Stoffe wie »Kleber« und »Farbstoff« ist Walz mit gleicher Schärfe, des letzteren bis auf 0,008 pC. der festen Stoffe, habhaft geworden! Most.

Eine Analyse von Most, Grumbacher 1846r Riesling, von der sich Aehnliches sagen läfst, hat L. Beltz, ebenfalls ohne Angabe der Methode, geliefert (1). Der Most von 1,08 spec. Gew. enthielt im Quart 1764,32 Gran feste Stoffe, nemlich : 1680,0 Traubenzucker, 7,72 Weinsäure, Weinstein 18,50, Pflanzenleim 50,50, Thonerde 3,00, Kalkerde 2,00, Magnesia 2,60. — Die Phosphorsäure u. a. scheint vergessen.

Kane hat eine höchst schätzenswerthe Fortsetzung seiner Untersuchung über die Cultur des Flachses geliefert (2), welche den Einflufs des Bodens und des Wassers (beim Rösten) auf seine Güte durch die Analyse der mineralischen Bestandtheile zu ermitteln sucht. Die Materialien der Untersuchung verdankt Kane Herrn Marshall in Leeds. — Die Substanzen (vorher zerschnittene Stengel) sind zuerst im hessischen Tiegel verkohlt, und dann — aber ohne Auslaugen der Kohle — in der Platinschale eingeäschert worden. Flachsstengel.

Der befolgte Gang bei der Analyse war dieser : Scheidung der Asche durch verdünnte Salzsäure in Rückstand und saure Lösung; Scheidung des Rückstandes durch Kalilauge in Kieselerde und in Sand mit Kohle; Theilung der sauren Lösung in 3 Theile: 1) zur Bestimmung der Alkalien; 2) der Phosphorsäure, des Mangans, der Thonerde, des Kalks und der Magnesia; 3) des Eisenoxyds und der Schwefelsäure. Die Bestimmung der Phosphorsäure geschah nach Will. Der Bodenanalyse ging eine sorgfältige Schlämmung des feinen, erdigen Theils vom Sand voraus; letzterer wurde

(1) Jahrb. pr. Pharm. XIV, 327. — (2) Phil. Mag. [3] XXXI, 36 u. 105; J. pr. Chem. XLI, 434; die frühere Abhandlung J. pr. Chem. XXXII, 354.

Flachsstengel. gewogen; ersterer getrocknet, die organischen Substanzen durch Glühen zerstört und der Rest analysirt wie die Asche.

Der Verdampfungsrückstand von 2 Gallonen (bei No. 3 nur eine Gallone) filtrirten Wassers wurde getrocknet, zur Bestimmung der organischen Stoffe geglüht, und der Glührückstand mit destillirtem Wasser zum Behuf getrennter Analysen in einen löslichen und unlöslichen Theil geschieden.

Wir lassen zuerst die Beschreibung der analysirten Flachsarten folgen:

No. 24 der Tabelle. Grober Flachs, auf dem Boden No. 4 gewachsen. Spät, erst nach dem 15. Mai gesäet. Stickstoffgehalt der bei 100° getrockneten Stengel 0,982 pCt. — No. 25 der Tabelle, von demselben Boden. Qualität vorzüglich. Stickstoff der Stengel = 0,756 pCt. — No. 26 der Tabelle, von demselben Boden, sehr fein, beste Art des Jahrgangs. Stickstoff der Stengel = 0,876 pCt. — No. 27 der Tabelle. Derselbe Boden. Ziemlich grob. Gesäet am 2. Mai, gerauft am 29. Juli. Stickstoff der Stengel = 0,901 pCt. — No. 28 der Tabelle. Holländischer Boden No. 5. Stickstoff der Stengel = 1,00 pCt. — No. 29 der Tabelle. Bei Dublin. Stickstoff der Stengel = 0,56 pCt. — No. 30 der Tabelle. Bei Dublin. Andere gute Probe von Armagh. Stickstoff der Stengel = 0,627 pCt.

Durch Vergleichung der Aschen vorstehender Flachsarten (s. d. Tab.) bemerkt man zuerst, dafs der Schwefelsäuregehalt in Beziehung (und zwar in umgekehrtem Verhältnifs) mit dem Gehalt an Kohlensäure (organischen Säuren in der Pflanze) steht; ferner, dafs die Asche des irländischen Flachs 21 bis 25 pCt. Kieselerde statt 3 bis 5 pCt. wie die andern Sorten enthält. Eine bestimmte Vertretung zwischen Kieselerde und einem andern Körper ist übrigens nicht zu erkennen. Noch weiter als hiervon weicht die Asche des Flachses von Armagh in dem enormen Eisengehalt ab (13,52 pCt. Oxyd), vielleicht dem höchsten bis jetzt beobachteten. Trotz dieser ungeheuern Unterschiede

ist die Capacität der Aschen für organische Säuren dieselbe, nemlich bei den belgischen und holländischen durch 13,28, bei den irländischen durch 13,53 pCt. Sauerstoff ausgedrückt. Mit Recht macht der Verfasser auf den durchgängig sehr hohen und darum landwirthschaftlich wichtigen Gehalt an Phosphorsäure aufmerksam, welcher nicht in das Handelsprodukt, sondern in die Abfälle beim Brechen übergeht, also dem Boden wieder erstattet werden kann. Flachstengel.

Die untersuchten Bodenarten gehörten meist zu den sandig-lehmigen, nur einzelne zu den sandigen Krumen. Sie waren sehr locker und porös, reich an stickstoffhaltigen organischen Substanzen und färbten das Wasser beim Kochen, wobei sich etwas Alkalien und Salze lösten.

Bestandtheile	Bodenarten, getrockn. bei 100°. — Abstammend von:					
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
	Heestert bei Courtray	Escamaffles, beste Flachsgegend des Distr. von Courtray	Hamme Zog, bestes Flachsland des Distr. von Antwerpen	einem Distrikt, der nur groben Flachs u. magere Ernte liefert.	einem guten Flachsdistrikt in Holland.	Crowle in Lincolnshire; sog. »Warp«,
Kali	0,160	0,123	0,068	0,151	0,583	0,534
Natron	0,298	0,146	0,110	0,206	0,306	0,083
Eisenoxyd	3,298	1,663	1,202	1,543	6,047	4,500
Manganoxyd . . .	Spur	Spur	Spur	—	Spur	starke Sp.
Thonerde	2,102	1,383	1,125	0,988	5,626	3,065
Kalk	0,357	0,227	0,481	0,366	3,043	5,538
Magnesia	0,202	0,153	0,140	0,142	0,105	0,052
Schwefelsäure . . .	0,025	0,017	0,013	0,026	0,023	0,113
Phosphorsäure . .	0,121	0,152	0,064	0,193	0,159	0,222
Chlornatrium . . .	0,017	0,030	0,067	0,009	0,023	0,067
Thon	14,920	9,280	5,760	4,400	17,080	—
Sand	75,080	84,065	86,797	88,385	60,947	80,702
Organ. Substanz, Rest der Feuchtigkeit .	3,123	2,361	4,209	3,672	5,841	5,328
Verlust	0,297	0,400	0,025	—	0,217	—
	100,000	100,000	100,000	100,081	100,000	100,204

Das sogenannte *»Warp«* No. 6 findet sich im Humberflufs und bildet den schlammigen Grund der Flachsländer der Westküste; es hat noch keine Ernte getragen. —

Flachsstengel.

Kane zieht aus diesen Resultaten den Schlufs, dafs die Fruchtbarkeit der berühmten belgischen Flachsboden, d. h. ihre grofse Lockerheit sowie ihr Gehalt an Alkalien, Phosphorsäure und Magnesia, das Ergebnifs einer fleifsigen Cultur durch thierischen Dünger ist, welche nur einen leichten, sandigen Grund erheischt mit so viel Lehm als nöthig, ihn eben zusammenhängend zu machen.

Folgen schliefslich die Analysen einiger zum Rösten dienender Wasser, nämlich: Nr. 1. von einem grofsen Teich (ehemaligen Torfstich) von der Schelde gespeist; klar bis auf etwas suspendirte Substanz. — Nr. 2. Von einer der besten Rösten bei Hamme Zog in Belgien, gespeist von der Schelde; bleibt 6 oder 8 Wochen in der Röste stehen. Es bildet sich Anfangs eine Pflanzendecke, welche vor dem Rösten beseitigt wird; die Arbeiter schaufeln alsdann den Schlamm vom Boden auf und machen damit den Flachs untersinken. In diesem Zeitpunkt ist die, mithin sehr schlammige, Probe genommen. — Nr. 3. Von einem ähnlichen Teich eines andern Theils des Landes; fast klares Wasser. — Nr. 4. Vom Lysflufs in Frankreich; fast klar vor dem Einflufs in die Röste geschöpft. — Nr. 5. Von einer Röste in Holland.

	Es gaben 100 Th. Verdampfungsrückstand von:				
Bestandtheile	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
Eisenoxyd	0,514	6,633	2,584	6,200	1,183
Magnesia	0,856	1,369	1,530	1,192	7,601
Kalk	6,940	8,435	17,829	5,484	3,613
Natron	28,620	11,607	30,232	28,298	19,277
Kali	8,740	4,181	15,762	5,405	8,205
Schwefelsäure	8,054	8,435	11,627	9,300	5,607
Salzsäure	25,765	8,682	2,580	7,754	9,439
Phosphorsäure	—	—	—	0,079	—
Kohlensäure, organ. Substanz, Verlust	20,511	50,658	17,856	36,288	45,075
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
100000 Th. Wasser gaben Verdampfungsrückstand:	51,70	139,69	50,68	45,11	42,40

Der Verfasser wagt es nicht, aus diesen Daten bestimmte Schlüsse auf den Einflufs des Wassers, insbeson-

dere des hohen Kaligehaltes aller und des hohen Eisengehaltes einiger Arten zu ziehen, was erst nach ausführlicheren Untersuchungen möglich sein wird.

Wir haben im Eingang dieses Abschnittes über die mineralischen Bestandtheile der Pflanzen bereits hervorgehoben, dafs dieser Zweig der Phytochemie von einigen Analytikern im Sinn einer Entwicklungsgeschichte der Pflanzen aufgefafst worden sei.

Einen höchst anerkennenswerthen Beitrag zu dieser Richtung hat J. P. Norton in einer umfassenden Untersuchung über die Haferpflanze (1) in den verschiedenen Stadien ihres Wachsthums geliefert. Er setzte sich zur Aufgabe, die Unterschiede und Veränderungen, welchen die Feuchtigkeit und der mineralische Bestand in den einzelnen Theilen der Pflanze und im Verlauf ihrer Entwickelung unterliegen, beides nach qualitativer und nach quantitativer Richtung durch die Analyse festzustellen. Die Untersuchung zerfällt zufolge dieses Ganges in zwei natürliche Abtheilungen: 1) in die Untersuchung des sich entwickelnden, und 2) in die des reifen Hafers. Untersuchung des Hafers.

Wir geben zuerst eine Uebersicht der quantitativen Verhältnisse; sie beginnt mit jungen 4 bis 6 Zoll hohen, aus einem einzigen Blatte und dem Ansatz zum Stengel bestehenden Pflanzen, gesammelt am 4. Juni 1845, welche erst bei 100° ausgetrocknet und dann bei gelindester Rothglühhitze im Platintiegel eingeäschert wurden. Der reifende Hafer.

(1) Sill. Am. J. [2] III, 100. 318; Pharm. Centr. 1847, 466. 481.

Der reifende Hafer.

Zeit des Einsammelns	Wassergehalt	Aschengehalt der frischen Pflanzen	Aschengehalt der trocknen Pflanzen
Blätter:			
4. Juni . .	80,51	2,16	10,83
11. „ . .	82,76	1,86	10,79
18. „ . .	82,02	1,63	9,07
25. „ . .	78,53	2,35	10,95
2. Juli . .	80,26	2,24	11,35
9. „ . .	76,97	2,81	12,20
16. „ . .	76,53	3,06	12,61
23. „ . .	77,61	3,85	16,45
30. „ . .	77,00	3,78	16,44
6. August .	76,63	3,75	16,05
13. „ .	74,06	6,14	20,47
20. „ .	79,93	4,25	21,14
27. „ .	70,68	6,49	22,13
3. Sept. .	24,60	15,78	20,90
Halm:			
4. Juni. .	87,04	1,36	10,49
11. „ . .	87,05	1,28	9,88
18. „ . .	87,13	1,28	9,32
25. „ . .	84,74	1,40	9,17
2. Juli . .	83,66	1,28	7,83
9. „ . .	82,05	1,40	7,80
16. „ . .	80,85	1,52	7,94
23. „ . .	79,60	1,63	7,99
30. „ . .	76,64	1,74	7,45
6. August .	75,66	2,01	7,63
13. „ .	69,80	2,00	6,62
20. „ .	76,27	1,58	6,66
27. „ .	71,75	2,19	7,71
3. Sept. .	71,70	2,36	8,35
Knoten des Halmes:			
23. Juli . .	76,05	2,40	10,02
30. „ . .	75,54	2,54	9,60
6. August .	74,82	2,63	10,44
13. „ .	75,29	2,80	10,48
20. „ .	75,38	2,90	11,79
27. „ .	73,55	2,98	11,27
3. Sept. .	70,65	3,14	10,70
Spreu (Spelzen):			
16. Juli . .	55,01	2,72	6,00
23. „ . .	56,95	3,92	9,11
30. „ . .	50,49	6,08	12,28
6. August .	45,04	7,83	13,75
13. „ .	40,86	11,05	18,68
20. „ .	47,08	11,20	21,07
27. „ .	40,44	13,38	22,46
3. Sept. .	21,96	21,43	27,47
Körner (ungeschält):			
2. Juli . .	80,84	0,94	4,91
9. „ . .	75,56	1,02	4,36
16. „ . .	69,83	1,17	3,38
23. „ . .	63,22	1,33	3,62
30. „ . .	62,06	1,60	4,22
6. August .	62,44	1,62	4,31
13. „ .	55,11	1,87	4,07
20. „ .	49,76	1,83	3,64
27. „ .	45,92	1,90	3,51
3. Sept. .	30,74	2,53	3,65

Der Wassergehalt ist am gröfsten in den Blättern und Stengeln, klein ist er in den Knoten, am kleinsten in den Spelzen und der Frucht; er nimmt bei allen mit zunehmender Reife ab.

Der Aschengehalt ist am gröfsten in den Spelzen, kleiner in den Blättern, Knoten, Halmen und am kleinsten in der Frucht; er nimmt bei allen mit fortschreitender Reife zu, ausgenommen bei der Frucht (ungeschälter) und nimmt auch hier nur scheinbar ab; denn diese Abnahme

ist nur die Vermehrung des aschenarmeren Kerns gegen die aschenreichen Spelzen. Der reifende Hafer.

Der Mineralbestand derselben Pflanzentheile und zwar in verschiedenen Zuständen der Entwicklung (Nr. 57 bis 75 incl. d. Tab.) bietet mehreres Interessante. Zunächst die auffallende Abnahme des Chlors (Chlornatriums) mit zunehmender Reife bei allen Theilen der Haferpflanze, bei den Blättern fast bis zum Verschwinden. Bei diesen vermindert sich dabei gleichzeitig und gleichmäfsig der Gehalt an Alkali bis fast auf die Hälfte; dagegen bleibt sich die Summe der Alkalien in den Halmen durchweg gleich, indem der Gehalt an Kali und Natron mit dem abnehmenden Chlornatriumgehalt wächst. — Bei den Blättern und Halmen ist die Vermehrung der Kieselerde mit zunehmender Reife bedeutend, bei jenen mehr als das dreifache, bei diesen mehr als das doppelte, während die Phosphorsäure abnimmt, aber mäfsig und mit grofsen Schwankungen (1). — Bei den Körnern ist am wenigsten Veränderung sichtbar, weil die Schale und der Mehlkern dieses zusammengesetzten Organs in ihrer Entwicklung einander compensiren. — Auch der Stickstoffgehalt mehrt sich allmälig, denn er betrug in 100 Th. trockner Pflanze am:

16. Jul.	30. Jul.	13. Aug.	20. Aug.	27. Aug.	3. Sept.	ganz reif.
1,71	1,35	1,38	1,31	1,79	2,20	2,18 pCt.

Die Untersuchung des Strohs hat folgende Daten ergeben; für 100 Theile trockene Substanz: Der reife Hafer.

	Hopetounhafer		Braun. Hafer	Kartoffelhaf.	Sandhafer	Gesundes	Brandiges
	Northumberland	Kilwhiss	Swanston, Edinb.	Northumberland	Kilwhiss	Stroh	
Wasser	11,21	10,11	9,36	10,99	9,19	—	—
Asche im oberen Theile des Strohs	4,95	5,44	8,25	9,23	10,01	5,64	6,52
„ „ mittleren Theile des Strohs	6,11	4,23	6,53	7,41	9,01	7,89	6,10
„ „ unteren Theile des Strohs	5,33	5,86	7,10	9,76	7,30	9,17	7,78

(1) Wir erinnern hier an den gänzlich relativen Charakter der zu Grunde liegenden Zahlen. So kann man z. B. aus diesem Grunde nicht klar sehen, ob die Abnahme eines Bestandtheils eine wirkliche, oder nur der Reflex von der Zunahme eines dritten ist.

Der reife Hafer.

Der Aschengehalt nimmt also nicht regelmäſsig von unten nach oben ab und ist für gleiche Höhe sehr wenig gleichbleibend; dies gilt auch für den qualitativen Bestand des Strohs, wie die Nrn. 76, 77 und 78 der Tabelle zeigen. Auch die Verschiedenheit des Bodens erzeugt, wie zu erwarten, Ungleichheiten. So lieferten 2 Sorten Stroh, Nr. 1 von besserem sandigem Lehmboden, Nr. 2 von ganz armem Boden, wo sie schlecht gedieh, Asche von folgender Zusammensetzung :

	Oberes Stroh.		Mittleres Stroh.		Unteres Stroh.	
	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 1.	Nr. 2.
In Wasser lösliche Salze	41,96	71,70	55,22	84,03	77,46	90,26
Phosphors. Kalk, -Eisen und -Magnesia . .	2,94	0,77	5,03	1,51	0,78	2,21
Kalk und Magnesia .	11,29	14,34	9,70	8,73	9,16	2,65
Kieselerde	43,75	13,18	32,05	5,72	12,55	4,86
	99,94	99,99	100,00	99,99	99,95	99,98

Die Asche der Blätter beträgt mehr als die des Strohs, ist aber von eben so groſser Unbeständigkeit; dies ergibt sich aus folgenden Daten. Es wurden in pC. gefunden :

	Hopetonhafer		Brauner Hafer	Sandhafer	Kartoffelhafer		Mittel
	Nr. 1.	Nr. 2.			Nr. 1.	Nr. 2.	
Wasser . . .	9,08	9,57	10,11	10,95	10,33	11,02	10,14
Asche (der getrockn. Blätter)	7,19	8,44	10,29	14,79	14,59	20,90	12,70

Der Kartoffelhafer (5. u. 6. Columne) stammte aus einem armen, der Hopetonhafer (1. u. 2. Columne) aus lehmigem Boden. — Die Schwankungen in qualitativer Beziehung ergeben sich aus der Vergleichung von Nr. 79 der Tabelle mit nachstehender Uebersicht der Zusammensetzung der Asche :

Der reife Hafer.

	Hopetonhafe r		Sandhafer	Spitze	Scheide
	Leichter Lehm	Moorboden	Sandiger Lehm	des Blattes	
In Wasser lösliche Salze . .	36,77	56,50	45,77	43,26	48,28
Phosphorsaurer Kalk, -Eisenoxyd und -Magnesia . . .	7,23	3,66	1,00	0,85	1,15
Kalk und Magnesia	10,24	1,33	3,27	3,76	2,78
Kieselerde	45,75	38,50	49,96	52,13	47,79

Die Asche der Blätter nähert sich also der des obern Strohs; sie ist ebenfalls in der Spitze und in der Basis des Blatts verschieden.

Der Aschengehalt der Spelzen ist gröfser, als der der übrigen Theile. Es wurden in pC. gefunden:

	Hopetonhafer			Sandhafer	Brauner Hafer	Kartoffelhafer		Mittel
	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.			Nr. 1.	Nr. 2.	
Wassergehalt . .	10,28	10,69	10,58	9,60	11,62	11,16	10,95	10,69
Asche d. trocknen Spelzen . . .	7,23	10,69	16,53	18,97	19,16	18,59	27,47	16,94

Zur Vergleichung mit der Analyse (Nr. 80 der Tabelle) giebt der Verfasser noch folgende Zusammenstellung:

	Hopetonhafer,		Kartoffelhafer, Sandbod.	Brauner Hafer, Lehmbod.
	Leichter Gerstenb.	Leichter Moorbod.		
Lösliche Salze	35,02	34,12	19,86	18,66
Phosphors. Kalk, -Magnesia und -Eisenoxyd	4,29	8,73	2,26	2,40
Kalk und Magnesia	4,03	7,14	7,01	4,44
Kieselerde	56,65	56,01	70,86	74,50
	99,99	100,00	99,99	100,00

Die Untersuchung der Asche der Körner und Schalen beginnt mit der Feststellung des Gewichtsverhältnisses beider Organe. Es ergab sich dieses wie folgt:

	Hopetonhafer				Kartoffelhafer.	Braunhafer.	Victoriahafer.	Schwarzer Tartar. Hafer	Sandhafer.	Mittel
	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.	Nr. 4.						
Körner . . .	76,40	77,99	77,39	74,26	76,80	76,28	71,86	72,38	76,28	75,54
Schale . . .	23,42	22,00	22,61	25,55	23,20	23,66	28,22	27,62	23,68	24,26

Der reife Hafer.

Der Wassergehalt von beiden ergab sich im Mittel von 6 Fällen gleich oder doch nur um 1 pC. verschieden, nämlich in den Körnern 12,17, in den Schalen 11,47 pC. Den Aschengehalt fand der Verfasser in 100 Theilen wie folgt :

	Hopetonhafer				Kartoffelhafer	Braunhafer	Sandhafer	Mittel
	Leichter Lehmboden	Armer Moorboden	Kalkarmer Boden	Verbesserter Moorboden	Dürrer Sandboden	Guter Lehmboden	Sandiger Lehmboden	
Körner . .	2,14	2,81	2,28	2,32	2,22	2,11	1,61	2,07
Schale . .	6,47	5,27	6,49	7,11	6,99	8,24	8,08	6,60

Zu den Analysen der Schalenasche (Nr. 81, 82, 83, 84 der Tabelle) und der Körnerasche (Nr. 85, 86, 87, 88 der Tabelle) giebt der Verfasser noch folgende, die den Einfluſs des Bodens darstellen :

	Schalen				Körner		
	Hopetonhafer		Kartoffelhaf.	Braun. Hafer	Sandhafer	Hopetonhafer	
	Leichter sandiger Lehmbod.	Magerer Moorboden	Sandboden	Guter Lehmb.	Lehmboden	Armer Sandboden	Reicher Humusboden
In Wasser lösliche Salze	22,92	33,84	23,14	19,96	68,52	70,69	72,96
Phosphors. Kalk, -Magnesia u. -Eisen . . .	1,84	4,62	1,10	2,49	21,60	18,63	12,42
Kalk und Magnesia . .	6,79	1,54	5,18	8,28	7,10	7,11	7,95
Kieselerde.	68,55	60,00	70,57	74,25	2,78	8,80	2,67
	100,00	100,00	99,99	99,98	100,00	99,99	100,00
Aschenprocente der trocknen Pflanzen . . .					1,60	1,48	2,46

Für die Frucht des reifen Hafers hat Norton eine Gesammtanalyse nach der älteren, halb mechanischen, halb chemischen Methode, d. h. durch Abschlämmen der Stärke und chemische Untersuchung der Kleien und Flüssigkeiten, ausgeführt. Die Hauptmasse des Klebers ist löslich, ungerinnbar durch Hitze und wird von Norton als Caseïn (Legumin) angesprochen. Wir begnügen uns mit Anführung des Endresultats dieser wenig zuverlässigen Bestimmungen :

Der reife Hafer.

	Hopetonhafer			Kartoffelhafer
	Northumberland	Airshire	Airshire	Northumberland
Stärke	65,24	64,80	64,79	65,60
Zucker (unrein). . .	4,51	1,58	2,09	0,80
Gummi.	2,10	2,41	2,12	2,28
Oel	5,44	6,97	6,41	7,38
Caseïn	15,76	16,26	17,72	16,29
Eiweifs.	0,46	1,29	1,76	2,17
Pflanzenleim	2,47	1,46	1,33	1,45
Epidermis.	1,18	2,39	2,84	2,28
Salze und Verlust . .	2,48	1,84	0,94	1,75
	100,00	100,00	100,00	100,00
Stickstoffgehalt . . .	2,19	2,85	2,28	2,76

Sehr befremdend ist der ungewöhnliche Gehalt an fettem Oel, wenn er sich anders bestätigen sollte.

Sassaparilla-wurzel.

Der Aschengehalt der Sassaparillawurzel ist von Schleiden und H. Ludwig (1) untersucht worden. Der erstere fand in : 1) bester Honduras = 5,10 pC.; 2) ungewöhnlich dicker Honduras = 1,94 pC.; 3) einer als »Caraccas« verkauften Honduras = 2,36 pC.; 4) bester Caraccas = 5,07 pC.; 5) einer Tampico = 3,92 pC. Asche.

Die Asche von Nr. 3 hat Ludwig untersucht (Nr. 89 der Tabelle). Von dieser Asche waren 54,71 pC. löslich und 45,288 unlöslich.

Maulbeerbaum.

Eine Untersuchung der Aschenbestandtheile des Maulbeerbaums, mit besonderer Berücksichtigung der Vertheilung in den Organen, hat Thornton J. Herapath (2) geliefert. Der frische Pflanzentheil wurde geprefst, mit kaltem, dann mit heifsem Wasser, und zuletzt mit verdünnter Essigsäure erschöpft; der Rückstand ist die „holzige Substanz". Wird dieser mit starker Salpetersäure digerirt, ausgewaschen, mit verdünnter Kalilauge digerirt, iese dreifache Behandlung mehrmals wiederholt und endlich der Rückstand mit Salzsäure gekocht und gewaschen, —

(1) Arch. Pharm. [2] LII, 61. Pharm. Centr. 1848, 669. — (2) Chem. Soc. Qu. J. I, 103. Pharm. Centr. 1848, 716.

Maulbeerbaum. so bleibt die „reine Cellulose.“ Werden beide, die Holzsubstanz und die Cellulose, von einander abgezogen, so ist die Differenz die „incrustirende Substanz“. Saft nennt der Verfasser die Summe des Löslichen in allen Waschflüssigkeiten und Auszügen. Er giebt zuerst eine Uebersicht der Vertheilung der drei Substanzen und dann ihres Aschengehaltes. Es sind enthalten in 1000 Theilen des :

	frischen Pflanzentheils			trocknen Pflanzentheils		
	Beeren	Blätter	Zweige	Beeren	Blätter	Zweige
Cellulose (trocken)	5,10	33,3	101,4	68,4	336,1	203,2
Incrustirende Substanz „	13,60	65,1	309,7	182,0	266,0	620,8
Saft „	55,98	146,5	88,0	749,6	598,0	176,0
Holzige Substanz „	18,70	98,4	411,1	250,4	402,0	824,0

Der Aschengehalt ergab sich wie folgt für 100 Theile:

	Beeren	Blätter	Zweige
In den Organen im Ganzen . . .	9,27	10,20	2,61
Im Saft der	11,28	12,83	5,83
In der Cellulose der	1,02	1,09	0,39
In der incrustirenden Substanz der .	4,82	7,79	2,42
„ „ holzigen „ „ .	3,78	6,11	1,92

Hiernach sind die Analysen der Asche No. 90 bis 101 incl. der Tabelle von selbst verständlich.

Fossiles Holz. G. Reich (1) hat die Analyse der Asche von fossilem Holz und Coniferenzapfen der bernsteinführenden Formation — ohne Angabe der Methode — publicirt (No. 141 und 142 der Tabelle).

Spirogyra quinina. W. v. d. Marck (2) hat die Spirogyra quinina (Kützing) untersucht. Gewaschen (wobei es nicht gelang, alle anhängenden Sandkörner und Infusorien vollständig zu entfernen) und getrocknet, hinterliefsen 100 Th. dieser Alge 2,48 trockene Substanz (mit 7,5 pC. Stickstoff), welche durch Einäscherung (auf welchem Weg ist nicht angegeben) 0,28 Asche gab. Diese Asche bestand aus kohlens. und schwefels. Alkalien und Chlornatrium (35,8 pC.), kohlens. Kalk (1,5 pC.), kohlens. Magnesia (9,3 pC.), phosphors. Kalk (18,4 pC.),

(1) Arch. Pharm. [2] LIV, 158. — (2) Arch. Pharm. [2] LI, 156.

phosphors. Magnesia (3,4 pC.), Spuren von Eisenoxyd und endlich Kieselerde (31,6 pC.).

Die Annalen der Chemie und Pharmacie brachten eine Zusammenstellung von Aschenanalysen verschiedener Pflanzen und Pflanzentheile (ohne Text und weitere Angaben) von Thomas Richardson (1), welche in der Tabelle No. 102 bis incl. 139 aufgeführt sind. Verschiedene Pflanzen.

Der Thonerdegehalt der Pflanzenaschen ist noch immer Streitfrage. Berzelius hatte schon früher Thonerde in der Asche von Lycopodium complanatum und Helleborus niger nachgewiesen. Die neuern Versuche des Fürsten zu Salm-Horstmar (2) scheinen dies zu bestätigen; er fand in jenem 38,5 pC. (der Asche), in diesem bestimmbare Mengen, in Juniperus communis und Erica vulgaris kaum wägbare Spuren von Thonerde; sie fehlt gänzlich in den Nadeln von Pinus sylvestris. Salm-Horstmar sucht den Grund der verschiedenen Aufnahmefähigkeit der Pflanzen für diesen Körper in der von ihm bei Lycop. compl. beobachteten sauern Reaction der Wurzelenden, welche bei Junip. comm. fehlt; — er hat aber vor allem versäumt, irgend einen Beweis zu liefern, dafs die untersuchten Vegetabilien rein von mechanisch anhängenden erdigen Theilen waren, da doch schon Knop (3) bewiesen hat, dafs die Thonerde der Flechtenasche lediglich davon herrührt. — Derselbe Vorwurf ist Wittstein (4) zu machen, der fast in allen Gartensträuchern, aufser Berberis und Prunus, Thonerde fand. Erdmann (5) ist es nicht gelungen, in verschiedenen Hölzern und reinen Samen, bei welchen die Möglichkeit jener Verunreinigung von vornherein ausgeschlossen war, auch nur eine Spur Thonerde nachzuweisen. In sofern bleibt es auch zweifelhaft, ob die in den Aschenanalysen der Tabelle an- Thonerdegehalt der Asche.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVII, Anhang zum 3. Heft. — (2) J. pr. Chem. XL, 302; Chem. Gaz. 1847, 306. — (3) J. pr. Chem. XXXVIII, 347. — (4) Repert. Pharm. [2] XLIV, 322; J. pr. Chem. XL, 254. — (5) J. pr. Chem. XL, 254.

gemerkten Gehalte von Thonerde wirklich zum Vegetabil gehören, oder nicht.

Aschengehalt verschiedener Hölzer.

Chevandier (1) hat über den mittleren Gehalt verschiedener (bei 140° getrockneter?) Holzarten Folgendes als die mittleren Resultate von sehr vielen Bestimmungen mitgetheilt :

100 Holz gaben an Asche :	
Weide . . .	2,00
Zitterespe . .	1,73
Eiche . . .	1,65
Hainbuche . .	1,62
Erle	1,38
Rothbuche . .	1,06
Fichte . . .	1,04
Tanne . . .	1,02
Birke . . .	0,85

Im Durchschnitt aus allen Holzarten gaben an Asche :	
100 Holz von jungen Stämmen .	1,23
„ Klafterholz	1,34
„ Aeste.	1,54
„ Reiser	2,27

Nahrungsmittel. Fleischzubereitung und Fleischextract.

Die Untersuchung von Liebig (2) »über die Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches« bringt auch in die technische Chemie gehörige Resultate, sofern sie die Zubereitung des Fleisches und das Verhältnifs der Fleischnahrung

(1) Compt. rend. XXIV, 269. Ein Bericht de Candolle's über diese und die früheren (seit 1844 veröffentlichten) Untersuchungen Chevandier's über die Zusammensetzung der verschiedenen Holzarten und den Waldertrag findet sich in Arch. ph. nat. VIII, 5. Wir entlehnen diesem Bericht noch folgende Zusammenstellung über die Zusammensetzung verschiedener (getrockneter) Hölzer, in welcher der Sauerstoff mit Wasserstoff als zu Wasser verbunden, der überschüssige Wasserstoff etc. in Procenten angegeben ist :

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Wasser
Rothbuche	49,85	0,70	1,06	48,39
Eiche	50,44	0,70	1,06	47,80
Hainbuche	49,48	0,63	0,84	49,05
Birke	51,30	1,09	0,88	46,73
Zitterespe	50,35	0,96	0,82	47,87
Erle	51,86	1,03	1,15	45,96
Weide	51,10	0,77	0,86	47,27
Tanne	51,59	0,95	1,04	46,42
Fichte	51,71	0,94	0,81	46,54

(2) In der S. 876 angeführten Abhandlung.

zu ähnlichen Nahrungsmitteln erforscht und auf experimentellem Wege die Natur der sogenannten »Fleischbrühe« näher bestimmt hat. Fleischzubereitung und Fleischextract.

Die Ansicht, als bestehe das Wesen der Fleischbrühe in der aufgelösten Leimsubstanz — eine Ansicht, von der man übrigens in der Praxis vielfach zurückgekommen war, erweist sich hiernach als völlig unhaltbar. Die Gallerte giebt der Fleischbrühe keinen Geschmack und ist ihrer Menge nach bei weitem unzureichend, um daraus die Nahrhaftigkeit der Fleischbrühe zu erklären. Nach fünfstündigem Sieden gingen von gehacktem und vorher kalt ausgelaugtem Fleisch des Ochsen ½ pC., des Kalbes 1½ pC. an die Brühe über, wovon die Gallerte höchstens die Hälfte beträgt. — Es bestätigt sich im Gegentheil die Ansicht Proust's, daſs die eigenthümlichen Bestandtheile der Fleischbrühe fertig gebildet im Fleische, keineswegs aber bloſse Produkte des Kochens sind. Die Rückstände des zerhackten, kalt ausgezogenen Muskelfleisches der verschiedensten Thiere (wie Fuchs und Ochse) sind nicht von einander zu unterscheiden; alle Eigenthümlichkeiten des Fleisches derselben, besonders im Geschmack, beruhen lediglich in den löslichen Theilen (in der Fleischbrühe).

Liebig's Erfahrungen bieten ein eben so einfaches als handliches Mittel, um in wenigen Minuten eine Fleischbrühe von der höchsten Potenz zu bereiten. Man menge fein gehacktes, mageres Ochsenfleisch mit dem gleichen Gewicht kalten Wassers, lasse wenn möglich kurze Zeit maceriren, und erhitze dann das Ganze langsam zum Sieden. Nach einem Aufwallen von einigen Minuten scheidet sich die klare Fleischbrühe von dem geronnenen Eiweiſs und der sehnenartig gewordenen Fleischfaser. Sie braucht nach dem Abseihen nur gewürzt und mit gebrannten Zwiebeln oder Caramel etwas gefärbt zu werden. Das Färben ist eine kaum erläſsliche Concession, welche man dem gewohnten Vorurtheil machen muſs.

Fleischzubereitung und Fleischextract.

Durch Eindampfen im Wasserbade oder bei noch gelinderer Wärme färbt sich die Brühe von selbst und hinterläfst ein braunes Extract von feinem Bratengeruch, welches beliebige Zeit aufbewahrt werden kann. Dieses Extract liefert jeden Augenblick, in etwa 30 Th. Wasser gelöst und gesalzen, die trefflichste Fleischbrühe. — Die Nützlichkeit des Fleischextractes für die Krankenpflege, den ärztlichen Spital- und Felddienst, sowie in der Haushaltung leuchtet hiernach von selbst ein. Man sieht zugleich, dafs die Knochenbrühe, die Bouillontafeln etc. von einer wahren Fleischbrühe grundverschiedene Zubereitungen sind, und mit derselben nie in eigentliche Concurrenz treten können.

Als Gegenstand des Handels gedacht, kommt das Fleischextract etwas zu hoch zu stehen; indessen scheint darin eine neue Quelle der Verwerthung des Viehstandes für die Niederlassungen des Amerikanischen Continents latent zu sein, soweit diese an zu grofser Entfernung von den Sammelplätzen der civilisirten Districte leiden.

Für die Zubereitung des Fleisches ergiebt sich, dafs die Bereitung einer gehaltreichen Fleischbrühe und schmackhaften Fleisches durch Kochen gleichzeitig nicht möglich sind. Nach der Bereitung von Fleischbrühe nach obiger Vorschrift ist der Fleischrückstand für sich völlig ungeniefsbar, geschmacklos und zähe, und dem gekochten Rindfleisch unserer Tafeln so unähnlich wie möglich. — Will man umgekehrt dem gekochten Fleisch möglichst viel Kraft und Schmackhaftigkeit zuwenden, so bringe man das Fleisch sogleich in vorher *siedendes* Wasser. Wird nach einigen Minuten die Temperatur desselben durch Zugiefsen von kaltem Wasser auf etwa 70° abgekühlt und so bis zum Gahrwerden erhalten, so hat man alle Bedingungen zu diesem Zwecke erfüllt.

Sofern es auf der einen Seite feststeht, dafs die reine Fleischfaser — abgesehen von den Saftbestandtheilen — durch Kochen statt zu erweichen vielmehr horn- oder sehnenartig wird, leuchtet ein, dafs dieses bei der üblichen

Zubereitung des Fleisches durch Zweierlei verhindert wird : einmal weil die Temperatur im Innern eines Fleischstückes die Siedhitze niemals erreicht, dann aber auch, weil sie hoch genug ist, um das Eiweifs zum Gerinnen zu bringen, welches die Fasern umgiebt und bis zu einem gewissen Grade schützt. Die Temperatur des kochenden Fleisches im Innern ist nämlich nicht nur die des gerinnenden Eiweifses (56,5°), sondern sie kann nicht niedriger als die des gerinnenden Blutfarbstoffs (65—70°) sein. Fleischzubereitung und Fleischextract.

Für das Einsalzen des Fleisches geben Liebig's Untersuchungen einen völlig neuen Gesichtspunkt. Die sogenannte »Salzlacke« welche Fleisch und trocknes Salz zusammen bilden, beträgt ⅛ bis ¼ vom Fleischsafte, und enthält die Hauptbestandtheile einer concentrirten Fleischbrühe. Die Salzlacke reagirt sauer, und gerinnt beim Sieden durch Albumin; sie enthält Phosphorsäure, Milchsäure, viel Kali, Kreatinin und ohne Zweifel auch Kreatin. Es unterliegt sonach keinem Zweifel, dafs gesalzenes Fleisch um die in die Lacke übergegangenen Bestandtheile an Nahrungswerth verliert, und die Erfahrung, dafs bei gesalzener Fleischnahrung die Gesundheit auf die Dauer Störung erleidet, ist verständlicher.

Boussingault (1) hat seine früheren Beobachtungen über den Einflufs des Salzes als Zusatz zu dem Viehfutter durch schätzbare Beiträge vermehrt. Jene früheren hatten ergeben, dafs das Salz auf die Entwicklung des Viehes und die Fleischproduction den ihm gewöhnlich zugeschriebenen Einflufs bei weitem nicht ausübt. Die neue Versuchsreihe, die sich über eine Periode von 13 Monaten erstreckt, ist mit einer Anzahl Stiere unternommen werden, von denen eine Abtheilung zu ihrer Ration Salz bekam, die andere nicht, — beide unter gleicher Behandlung — und führte auf folgendes Endergebnifs : Einflufs des Salzes auf die Viehfütterung.

(1) Ann. ch. phys. [3] XX, 113; XXII, 116. 503; Compt. rend. XXV, 729; Dingl. pol. J. CVII, 304; J. pr. Chem. XL, 168; XLIII, 383; XLV, 127; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 330. 446.

Einflufs des Salzes auf die Viehfütterung.

Ursprüngliches Gewicht	Gewicht nach 13 Monaten.	Zunahme in 13 Monaten	Verzehrtes Heu	Von 100 Kilogr. Heu erzeugtes lebendiges Gewicht	
434 K.	950 K.	516 K.	7178 K.	7,19 K.	1. Abth. (mit Salz)
407 K.	855 K.	452 K.	6615 K.	6,83 K.	2. Abth. (ohne „)

Im Durchschnitt erhielt die erste Abtheilung also 18,2 K. Heu täglich, und erzeugte damit 1,309 lebendes Gewicht; derselben Heuration entspricht bei der zweiten Abtheilung ein Fleischzuwachs von 1,243 Kilogr. Der Werth des Zuwachses, nämlich 66 Gr., wiegt die Kosten der dabei aufgegangenen 102 Gr. Salz nicht auf. »Obgleich«, bemerkt Boussingault weiter, »das Salz sonach keinen auffallenden Einflufs auf das Wachsthum hat, so scheint es einen desto wohlthätigeren auf das Aussehen und die Eigenschaften der Thiere zu äufsern«. Die Stiere, die 11 Monate des Salzes beraubt waren, verhielten sich träg und von kaltem Temperament; ihr Fell war ohne Glätte, zerzaufst und theilweise kahl. Die mit Salz genährten zeigten Feuer, feine Glätte der Haare und hätten sicher einen merklich höheren Marktpreis erhalten.

Unterschied zwischen trocknem und genetztem Futter.

E. Oppermann (1) hat unter Leitung Boussingault's die sehr verbreitete Ansicht der practischen Landwirthe, dafs eingeweichtes Futter besser nähre als trockenes, durch Versuche geprüft. Je zwei Rinder (17 bis 19 Monate alt) wurden 14 Tage lang mit Rationen von 3 Kilogr. auf 100 K. ihres Gewichtes, und zwar die unter Nr. I mit eingeweichtem, die unter Nr. II. mit trocknem Heu gefüttert. Die Rinder Nr. I. hatten um 23 K., die Nr. II. um 20 K. im Mittel zugenommen, ein Mehrbetrag zu Gunsten des genetzten Futters, der übrigens B. den Mehraufwand an Arbeit nicht zu ersetzen scheint. — Bei Umkehrung der Ordnung im Füttern blieb sich das Resultat wesentlich gleich; ebensowenig Einflufs hatte das Netzen des Futters auf die Milcherzeugung. Nur wo es sich um schnelle Mästung handelt,

(1) Ann. ch. phys. [3] XIX, 249.

könnte das Netzen Vortheil gewähren, weil das Vieh das Futter in diesem Zustand (bis zu 12 mal) schneller frifst.

Mehlverfälschung.

Mit dem Nachweis betrügerischer Zusätze zum Getreidemehl haben sich viele Chemiker beschäftigt. Um einen (in Frankreich oft angewendeten) Zusatz von Mehl aus Bohnen oder andern Leguminosen zu erkennen, räth Villain (1), den Kleber des gefälschten Mehls darzustellen, der sich characteristisch durch Zusammenhang, Elasticität, Farbe etc. von dem des reinen Mehls unterscheidet.

Lassaigne (2) benutzt eine Lösung von Eisenvitriol, welcher einen Aufgufs von reinem Mehl gelblich, von Mehl mit Bohnen gefälscht bouteillengrün färbt. — Donny (3) wendet nacheinander Salpetersäure und Ammoniak an. Getreidemehl zeigt dabei keine besondere, Bohnenmehl aber eine tief rothe Farbe; behandelt man nach ihm bohnenmehlhaltiges Mehl mit Kalilauge, so bleibt Cellulose ungelöst und unter dem Mikroskop deutlich erkennbar, während reines Mehl nichts der Art bietet.

Die Verfälschung mit Maismehl kann nach Filhol (4) an der eigenthümlich gelben Färbung erkannt werden, welche verdünnte Kalilauge hervorbringt. — Nach Mauviel-Lagrange (5) soll man das verdächtige Mehl erst mit Salpetersäure übergiefsen, dann die Mischung verdünnen und mit kohlens. Kali sättigen; ist es rein, so entsteht nur ein Niederschlag in gelben Flocken, ist es gefälscht, so erzeugen sich zugleich zahlreiche orangegelbe Punkte.

Louyet (6) theilte eine Methode mit, um Mehlverfälschungen zu entdecken, welche für Gutachten in Handelssachen etc.

(1) J. chim. méd. [3] IV, 524, — (2) J. chim. méd. [3] III, 633. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXI, 5. Dasselbe Verfahren beschreibt auch Mareska J. pharm. [3] XII, 98; Pharm. Centr. 1847, 682. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXI, 187. — (5) J. chim. méd. [3] IV, 339. — Vergl. Zusammenstellungen über Fälschung verschiedener Nahrungsmittel von Chevallier J. chim. méd. [3] IV, 510, und von Donny über verschiedene Erkennungsmittel von Mehlverfälschung Ann. ch. phys. [3] XXI, 5. — (6) J. chim. méd. [3] IV, 164; J. pharm. [3] XIV, 355; Dingl. pol. J. CVIII, 290; CXI, 442.

Mehlverfälschung.

genüge. Sie besteht in der Aschenbestimmung des Mehls und geht davon aus, dafs Waizenmehl durchschnittlich 0,8, Roggenmehl 1,0, Bohnen- und Erbsenmehl 3, Leimkuchen 10 pC. Asche liefert. Die Fälschung soll aber nicht allein aus der Aschenerhöhung, sondern auch aus der Qualität der Asche, insbesondere daraus ersehen werden, ob die phosphors. Salze zwei- oder dreibasisch sind. Das Mifsliche dieses Vorschlags leuchtet von selbst ein: Kleinheit des Maafsstabes, woran beobachtet wird und völlige Unsicherheit desselben; endlich ist die Constitution der phosphors. Salze einer Asche nach Erdmann bekanntlich etwas zufälliges, durch die Einäscherung und nicht in der Natur bedingtes. Wir verweisen in Betreff der zahlreichen Aschenbestimmungen der Mehlarten auf das Original.

Malztaig als Brodsurrogat.

Schlofsberger (1) hat den von Essig in Leonberg als Brodmehlsurrogat empfohlenen, sogenannten »Malztaig« oder »Obertaig« der Bierbrauereien geprüft. Man versteht darunter bekanntlich jene taigartige Masse, welche sich (aus den mehligen Theilen des Malzes bildend) auf den Trebern beim Maischen absetzt. Sie enthält 75 bis 78 pC. Wasser, 4 bis 7 pC. Stärke und 3,9 bis 4,8 pC. Stickstoff, (also mehr Kleber als das Mehl) und viele phosphors. Salze. Mit einem Zusatz von Malztaig bereitetes Roggenbrod enthielt 3 bis 4 pC. Stickstoff bei 50 bis 52 pC. Wasser, und zeigte eine sehr gute Haltbarkeit bei Abwesenheit von jedem üblen Angeschmack.

Oïdium aurantiacum.

Payen (2) hat Versuche angestellt um die Zweifel niederzuschlagen, welche sich gegen seine Entdeckung erhoben hatten, wonach die orangerothe Masse, welche bei einer gewissen Verderbnifs des Brodes sich entwickelt, ein aus dem Mehl übergegangener, eigenthümlicher Pilz *(Oïdium aurantiacum)* ist. Man glaubte nemlich, dafs die

(1) Dingl. pol. J. CIII, 318 aus Riecke's Wochenblatt, 1847, 3; ferner Dingl. pol. J. CIV, 375. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 253; Compt. rend. XXVII, 4.

Sporen dieses Pilzes bei der Backhitze getödtet werden müfsten. — Als Payen diese Sporen in einem Glasrohr einer Hitze von 100 bis 120° aussetzte und sie dann auf Brodkrumen aussäete, entwickelten sich jene Pilze reichlich, was bei einer Gegenprobe mit derselben, nicht eingesäeten Krume unterblieb. — Eine Hitze von 140° zerstört die Keimkraft völlig.

Die Kartoffelkrankheit ist noch immer nicht mit Bestimmtheit auf ihre thatsächliche Veranlassung zurückgeführt, dagegen zum Object kühner Speculation geworden. Kartoffelkrankheit.

G. Kemp (1) fand, dafs der gesunde Theil einer Kartoffel 4,14 bis 4,25, der kranke Theil 5,55 bis 5,78 Asche hinterläfst. Der letztere gab ferner im Mittel dreier Analysen 41,93 pC. C, 6,86 H, 1,23 N, 44,28 O. — Die Vergleichung dieser Zahlen mit denen einer Elementaranalyse der rohen Kartoffel von Boussingault (wobei K. völlig den Einflufs der Ortsverschiedenheit, des Jahrgangs etc. vergifst) führt den Verfasser auf die Folgerung *a priori*, dafs sich bei der Kartoffelfäule Buttersäure entwickeln müsse (wie andre gefunden haben), und auf die Schlufsfolgerung, dafs die Kartoffelkrankheit eine abnorme Tendenz zu einer unzeitigen Keimbildung sei. Pilze und dergleichen sind nach Kemp secundäre Erscheinungen.

H. Reinsch (2) geht von der Ansicht aus, das Innere der Kartoffel sei wie eine Apotheke, d. h. jeder Stoff des Saftes in einem besonderen Gefäfs, oder vielmehr Zelle; er definirt die Kartoffelkrankheit als die Folge derjenigen chemischen Action, welche erfolge, wenn die Zellenwände sich bis zum Durchbrechen verdünnen, die eingeschlossenen Stoffe plötzlich chemisch aneinandergerathen und denjenigen Bürgerkrieg führen, welcher gewöhnlich Fäulnifs heifst.

(1) Chem. Gaz. 1847, 69 u. 136. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XVI, 182.

Melassenasche.

In der Asche des Rohzuckers und der Melasse eines und desselben Zuckerrohrs fand Richardson (1) :

	Melasse	Rohzucker
Kali	36,23	19,42
Kalk	12,72	14,67
Magnesia	11,14	10,72
Eisenoxyd	2,62	6,55
Kupferoxyd	Spur	0,71
Manganoxydul		Spur
Chlorkalium	1,58	8,03
Chlornatrium	25,87	15,46
Schwefelsäure	7,91	10,85
Kieselerde	1,93	13,59
Aschengehalt	3,60.	1,33

Zuckerläuterung.

J. Scoffren (2) von London hat ein Patent auf eine neue Läuterungsmethode der Rohzuckerlösungen genommen. Sie besteht in der Anwendung einer Auflösung von Bleiglätte in Essig und Fällen des überschüssigen Bleies – nach der Filtration – mit schwefliger Säure. Schwerlich ist dies ein wahrer Fortschritt des Raffinirbetriebs.

Wein.

Batillot hat in einem besonderen Werke : »*traité sur les vins de France*« (3) eine grofse Menge von interessanten Nachrichten und Erfahrungen über die Weinproduction Frankreichs zusammengestellt. Auf das Originalwerk verweisend entnehmen wir daraus nur das Folgende: Nach dem Verfasser sind in den rothen Weinen zwei Farbestoffe: der *Rosit* und der *Purprit*. Der Rosit, sagt Batillat, sei rosafarbig, in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether löslich; er sei aus Wasser weder durch Gallerte noch Eiweifs fällbar; er sei vorwiegend in dem Bodensatz der Fässer nach dem ersten Abstechen. — Ebenso sei der Bodensatz alter Weine fast ganz Purprit; dieser habe eine schwärzlich dunkelrothe Farbe, herben Geschmack, sei in Wasser und

(1) Phil. Mag. [3] XXXI, 336; Dingl. pol. J. CVI, 453; J. pr. Chem. XLII, 319. — (2) Aus London Journ. of Arts, Oct. 1848, 196 in Dingl. pol. J. CX, 261. — (3) Im Auszug im J. pharm. [3] XIV, 107; Bull. soc. d'enc. 1848, 451; Dingl. pol. J. CX, 66.

Aether (nicht aber in Weingeist), ebenso in Schwefelsäure löslich und könne aus letzterer durch Wasser gefällt werden. Er bilde mit Gallerte einen in Alkohol und Wasser unlöslichen Niederschlag. — Als ein treffliches Mittel, die Rothweine haltbarer zu machen, rühmt der Verfasser die Weinsäure; sie soll nicht nur ein wahres Präservativ gegen viele sogenannte Krankheiten, sondern auch gegen den schädlichen Einflufs hoher Temperaturen sein. Die Bordeauxweine haben den grofsen Vorzug, dafs sie ohne Schaden die Linie passiren; dem Burgunder könne man dieselbe Eigenschaft ertheilen, wenn man auf das Liter 1 Grm. Weinsäure zusetze. Wein.

Fresenius (1) hat einige der vorzüglichsten 1846er Rheingauer Weine einer chemischen Untersuchung mit Rücksicht auf ihren Werth unterworfen. Es waren ihm zu diesem Zwecke: 1) Hattenheimer; 2) Markobrunner; 3) Steinberger (diese drei sind Durchschnittproben des ganzen 1846er Ertrags der nassauer Domänen); 4) Steinberger, Auslese, von der nassauer Domänendirektion zugestellt worden. Sämmtliche Proben waren rein gehalten, in geschlossener Gährung erzeugt, zur Zeit der Untersuchung vier Monate alt, aber noch nicht abgestochen. No. 1), 2) und 3) waren fast klar, 4) noch in schwacher Gährung.

Die Bestimmung des Weingeistes geschah aus dem spec. Gewicht des Rectificats; die des Zuckers aus der durch Gährung entwickelten Kohlensäure nach der Formel des wasserfreien Traubenzuckers ($C_{12} H_{12} O_{12}$); die der freien Säure mit dem Will-Fresenius'schen acidimetrischen Apparat; die des Extracts durch Verdampfen und Trocknen bei 100° :

	1)	2)	3)	4)
Wasser	85,08	83,68	84,38	78,27
Extract im Ganzen	4,21	5,18	5,56	10,55
Wasserfreier Traubenzucker	3,58	4,52	4,49	8,63
Freie Säure, ausgedrückt als $\overline{T}$,HO	0,556	0,533	0,497	0,424
Alkohol	10,71	11,14	10,07	10,17

(1) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 384; Dingl. pol. J. CVII, 289; Pharm. Centr. 1848, 140.

Wein.

Hiernach berechnet sich die Menge des wasserfreien Traubenzuckers im Most von 1) = 24,52, von 2) = 26,25, von 3) = 24,12, von 4) = 28,46 pC. — Die durch die Analyse bestimmten Faktoren lassen, weder einzeln noch zusammen, einen sicheren Schlufs zu auf die Güte des Weines, weil einer der wichtigsten — die Blume — nicht quantitativ ermittelbar ist.

Liebig (1) macht darauf aufmerksam, dafs die Rheinweine durch das Lagern und das damit nothwendig zusammenhängende Auffüllen auf der einen Seite zwar an Blume und Geschmack, auf der anderen Seite aber auch in einer dem Genufs nachtheiligen Weise an Säure gewinnen. Anfangs scheidet sich der Weinstein, der durch die Verdunstung, sowie durch die fortschreitende Alkoholbildung an Löslichkeit verloren hat, ungefähr in gleichem Schritte aus, als er durch das Auffüllen in dem Fasse vermehrt wird. Allein mit dem Auffüllen empfängt der Inhalt eines Fasses zugleich freie Weinsäure, die sich ebenfalls vermehrt und von einer gewissen Zeit an die Löslichkeit des Weinsteines wieder steigert. Daher die auffallende Säure sehr alter Rheinweine. Die Abstumpfung der Säure durch die gewöhnlichen alkalischen Agentien kann natürlich nicht ohne Nachtheil der Qualität des Weines geschehen. Dagegen giebt Liebig ein naheliegendes Mittel, nämlich das neutrale weinsaure Kali, an, um diesen Zweck ohne die geringste Beschädigung des Geruchs und Geschmacks der Weine zu erreichen. Bei einem alten 1811er Weine sind per Liter 3,5 Grm. nothwendig gewesen. Natürlich ist ein bemerklicher Ueberschufs von grofsem Nachtheil auf den Geschmack. Ebensowenig ist aufser Augen zu setzen, dafs die Bildung der »Blume« durch die Säure vermittelt wird und folglich diese niemals vor der Gährung abgeschieden werden darf (2).

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 352; Arch. ph. nat. VIII, 281; Pharm. Centr. 1848, 375. — (2) Dumas erwähnt im VI. Bande (1843) S. 515 seiner Chimie appliquée, dafs diese Entsäurungsmethode im Grofsen Eingang gefunden habe.

Wein.

Ure (1) hat sich neuerdings bemüht, aus seinen Erfahrungen über die in den Docks zu London lagernden (Port-) Weine die Unzweckmäfsigkeit von Liebig's Mittel darzuthun. Er hätte ohne besondere Versuche wissen können, dafs man mit neutralem weinsaurem Kali keine von Essigsäure herrührende saure Beschaffenheit entfernen kann; er hätte ferner nicht übersehen dürfen, dafs Liebig jenes Mittel ausdrücklich für Rheinweine empfohlen hat. Buchner (2) bestätigt den Erfolg von Liebig's Methode.

Bouchardat (3) hat die Rebsorten der niedern Bourgogne untersucht und ist für die daraus bereiteten Weine zu folgendem Resultat gelangt:

	Quantität Wein per Hectare	In dem Wein von 1 Hectare ist		
		Alkohol	Wein- und Aepfelsäure	Kali
Gouais blanc . . .	240 Hectolit.	7,88 Hectol.	112,4 Kilogr.	15,3 Kilgr.
Gros Gamay (ist die schlechteste Sorte) .	160 „ „	8,18 „ „	67,2 „	9,44 „
Gros Verreau . . .	90 „ „	6,28 „ „	36,9 „	5,13 „
Petit „ . . .	60 „ „	4,92 „ „	20,4 „	3,92 „
Melon	80 „ „	7,28 „ „	24,3 „	3,92 „
Servoyen vert . . .	50 „ „	4,40 „ „	17,0 „	2,35 „
„ rose . . .	30 „ „	3,00 „ „	7,7 „	1,23 „
Pineau noir	20 „ „	2,12 „ „	4,2 „	0,74 „
„ blanc. . . .	15 „ „	1,52 „ „	3,9 „	0,61 „

Er kommt zu der Schlufsfolgerung, dafs Lage und Gegend einen geringeren Einflufs auf die Güte des (Burgunder-) Weins hat, als man gewöhnlich annimmt, namentlich einen geringeren, als die Verschiedenheit der Rebsorte.

Aechter Malagawein ist nach den Beobachtungen von Fr. Mayer (4) dunkelbraun, aber vollkommen klar; er darf, selbst in halbvollen Flaschen, in 2 bis 3 Wochen weder Kahne noch Bodensatz bilden. Sein Geruch mufs specifisch lieblich, sogenannter Spaniolgeruch, und (wenigstens bei den jüngeren Sorten) zugleich schwach säuerlich brenzlich

(1) Pharm. J. Trans. VIII, 63; Repert. Pharm. [3] I, 216. — (2) Repert. Pharm. [3] I, 206. — (3) Aus Rev. scientif. Aug. 1846 in Jahrb. pr. Pharm. XIV, 268. — (4) Jahrb. pr. Pharm. XV, 201.

Wein. (caramelartig) sein, und dadurch verrathen, dafs er aus gekochtem Most gewonnen worden. Der Geschmack ist süfs geistig. Die specielleren Eigenschaften sind an 7 Sorten untersucht worden, nämlich : 1) 1834er aus einer ungenannten Materialhandlung, welche bemerkt, dafs die Angabe des Jahrgangs unverlässig sei; 2) 1834er aus einer andern ungenannten Handlung; 3) 1840er von derselben Handlung; 4) 1841er von B. Rümelin in Heilbronn; durch Connaisement dieser Handlung ist die unzweifelhafte Aechtheit dieser Sorte vom Verfasser ausdrücklich dargethan; 5) 1842er und 6) 1844er beide ebenfalls von Rümelin; 7) ohne Angabe des Jahrgangs von derselben Quelle wie No. 1.

Nach zunehmendem Weingeistgehalt geordnet ergaben diese bei der Untersuchung:

	Jahrgang	Spec. Gew.	Alkohol. Vol. pC.	Kryst. Traubenz. Gew. pC.	Extract Gew. pC.
No. 7.	unbekannt	1,037	12,50	9,91	14,4
No. 1.	1834	1,069	13,17	nicht best.	nicht best.
No. 2.	1834	1,069	13,50	„	„
No. 6.	1844	1,057	14,93	„	„
No. 4.	1841	1,057	15,00	14,72	18,4
No. 5.	1842	1,056	15,34	14,51	18,7
No. 3.	1840	1,070	16,07	nicht best.	nicht best.

Der Alkoholgehalt wurde durch Destillation des Weines, der Zucker nach der Gährungsmethode mit dem Will-Fresenius'schen Aparate bestimmt. Aus dem Unterschied des spec. Gewichts des unveränderten Weins und des spec. Gewichts des auf sein ursprüngliches Volum verdünnten Destillationsrückstandes ergaben sich von den obigen sehr abweichende Zahlen für den Alkoholgehalt.

Berechnet man den dem Alkohol entsprechenden Zuckergehalt und fügt ihn dem Zuckergehalt der 4. Columne hinzu, so erhält man den Zuckergehalt des Mostes von No. 4) zu 40,18; von No. 5) 40,16 und von No. 7) zu 38,38 pC.

Aether mit dem Wein geschüttelt, entzieht ihm das Aroma und hinterläfst nach der Verdunstung ein nicht sehr

flüchtiges, entschieden saures Extract, mit welchem Reactionen auf Wein-, Citron- und Aepfelsäure erhalten wurden. Wein.

Die untersuchten Weine gaben auf Zusatz von Ammoniak eine Fällung von phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak; dieser Niederschlag betrug bei No. 1) 0,147 pC., bei 3) 0,129 pC., bei 4) 0,139 pC. Aufserdem bewies die qualitative Analyse die Gegenwart von Schwefelsäure, Kalk, Gerbstoff; bei einer (nicht bezeichneten) Probe ergaben sich 0,38 pC. Asche. Der feste Rückstand des zur Trockne verdampften Phlegmas löste sich wieder klar und ohne Trübung in Wasser.

In Betreff der weiteren Angaben über Cultur und Erzeugung des Malagaweins in Spanien verweisen wir auf die sehr umfassende Zusammenstellung in der angeführten Abhandlung.

Entfuselung des Branntweins.

Zur Entfuselung des Branntweins schlägt W. Peters (1) vor, die Fässer wie gewöhnlich mit gut ausgeglühter Holzkohle zu beschicken, in die Mitte dieser Beschickung aber eine Schichte von 1 Th. Braunsteinpulver mit 2 Th. Knochenkohle einzuschalten. Ein solches Fafs soll 12 bis 15 Monate wirksam bleiben.

Knop (2) hat Versuche angestellt, die Entfuselung des Kartoffelbranntweins durch Oxydation des Fuselöls zu bewirken. Er fällt eine Kupfervitriollösung mit Aetzkali, giefst die Flüssigkeit mit dem Kupferoxydhydrat in Branntwein, der vorher mit einer geringen Menge Kali versetzt ist und digerirt eine Zeit lang. Nach einigen Tagen zeigte sich unter dem Einflufs der Sonnenwärme ein Theil des Oxyds in Oxydul reducirt. Der abgezogene Branntwein hatte nur noch einen Krautgeruch, keinen Fuselgeruch mehr. Es steht sehr dahin, ob dieses Verfahren das gegenwärtig herrschende verdrängen wird.

(1) Mittheilungen des Gewerbevereins für das Königreich Hannover, Lief. 53 u. 54; Dingl. pol. J. CVIII, 79; Arch. Pharm. [2] LIII, 335; Pharm. Centr. 1848, 368. — (2) Pharm. Centr. 1847, 687.

Anorganische Bestandtheile der englischen Biere.

Th. Dickson (1) hat eine umfassende analytische Untersuchung über die anorganischen Bestandtheile der brittischen Biere unternommen, um daraus womöglich eine Norm zur Aufstellung des relativen Ernährungswerthes zu gewinnen. Die Resultate der nach Fresenius und Will ausgeführten Analysen, auf trockene Substanz und nach Abzug der Kohle berechnet, sind in der Tabelle zu S. 1074, No. 143 bis No. 165, mitgetheilt. Bei dem grofsen Einflufs der verschiedenen Beschaffenheit des Bodens, von welchem die Frucht, und der Verschiedenheit des Brauprocesses, von welchem die Biere abstammen, liefs sich ein Ergebnifs, wie das gewünschte, nicht erwarten. Immerhin ist dasselbe von grofsem Interesse für die genauere Kenntnifs der Nahrungsmittel, worin es eine Lücke ausfüllt, und um so schätzenswerther, als Dickson nicht einen vereinzelten Fall, sondern gleich eine Uebersicht über eine ganze Gattung geliefert hat, was für derartige Untersuchungen nicht hoch genug angeschlagen werden kann.

Kupfer aus Essig zu entfernen.

In Essigfabriken gewährt ein kupferner Kessel zum Anwärmen des Ansatzes viele Bequemlichkeit, aber auch den Nachtheil, den Essig kupferhaltig zu machen. Roder (2) macht den sehr zweckmäfsigen Vorschlag, den Essig etwa 14 Tage lang mit 2 bis 3 pC. frischgeglühter Holzkohle zu digeriren. Der Kupfergehalt ist nach dieser Zeit vollkommen absorbirt.

Brennstoffe und Beleuchtungsstoffe.
Brennstoffe.

W. Baer (3) hat die erste Reihe einer Untersuchung verschiedener Brennmaterialien bekannt gemacht. Sie umfafst Holz-, Torf-, Braunkohlen- und Steinkohlenarten. Wir geben die Resultate in der beiliegenden Tabelle. In Be-

(1) Phil. Mag. [3] XXXIII, 341; Dingl. pol. J. CX, 371; Pharm. Centr. 1849, 179; Froriep's Notizen 1849, Nr. 179.— (2) Aus Bolley's schweiz. Gewerbebl. in Dingl. pol. J. CV, 79. — (3) Arch. Pharm. [2] LVI, 159.

stoffe.

(A)

Art der Brennstoffe.	...h. Brenn- ...im natür- ...Zustande ...en Wasser ...110° C.	Specifisch. Gewicht.	
Birkenholz	13,14	—	Baer.
Rothbuche, erste Sorte	bis 18,6	—	
„ zweite Sor...	13,7	—	
Weifsbuche . . .	12,8	—	
Eiche	8,0	—	
Else	13,7	—	
Kiene, junge Stämme	12,1	—	
„ alte, geflöfste S...	11,9	—	
Torf	15,7	—	
„	21,7	—	
„	18,4	—	
„	16,4	—	
„	18,9	—	
Braunkohle. . . .	21,2	—	
„	11,0	—	
Steinkohle	bis 0,85	—	
„	0,99	—	
Coak der vorigen . .	—	—	
Steinkohle	1,355	1,276	Vaux.
„	0,906	1,276	
„	3,232	1,279	
„	11,29	1,2785	
„	8,39	1,276	
„	5,624	1,578	
„	2,00	1,3925	
„	34,66	1,129	
Sorte Torf	25,56	0,8495	
Steinkohle	—	—	La Cava.
„	—	—	
„	—	1,356	Nendtvich.
„	—	1,313	
„	—	1,350	
„	—	1,378	
„	—	1,291	
„	—	1,339	
„	—	1,317	
„	—	1,282	
„	—	1,287	
„	—	1,423	
Braunkohle	—	1,494	
„	—	1,359	
„	—	1,403	
„	—	1,347	
„	18,68	1,285	
„	17,00	1,300	
„	17,82	1,289	
„	17,10	1,334	

ener Brennstoffe.

g.) (B)

ckner Brennstoffe			100 Th. Brennstoff im natürlichen Zustande verlieren Wasser bei 110° C.	Spec. Gewicht.	
	hinterlassen :				
auerstoff.	Asche.	Coak.			
7,19	3,24	85,5	1,06	1,300	De la Beche und Playfair.
2,58	1,52	92,9	2,44	1,375	
3,39	2,64	79,8	0,74	1,289	
7,04		—	1,27	1,344	
1,03	3,96	88,1	—	1,304	
2,44	6,54	83,7	—	1,312	
3,24	3,36	82,5	0,78	1,310	
4,55	6,09	85,0	0,70	1,358	
0,60	3,26	84,3	—	1,326	
3,52	3,24	74,8	0,67	1,310	
5,04	10,96	62,5	—	1,340	
3,58	6,00	68,8	—	1,255	
5,58	5,60	65,6	—	1,280	
9,41		83,9	—	1,320	
4,38	5,52	64,8	—	1,320	
1,50	6,94	71,7	—	1,320	
0,39	1,50	77,5	—	1,275	
3,60	14,72	63,1	—	1,390	
8,29	8,92	56,0	—	1,290	
15,51	4,37	49,8	—	1,277	
14,37	3,10	53,5	—	1,316	
5,05	10,70	58,4	—	1,200	
8,33	4,00	52,0	—	1,250	
8,58	3,52	56,6	—	1,290	
4,37	3,07	59,2	—	1,250	
6,48	10,00	57,8	—	1,283	
10,80		90,1	—	1,590	
10,95	3,96	—	—	1,240	
20,75	7,74	—	—	1,280	
24,22	14,32	—	—	1,370	
19,19	3,23	—	—	1,210	
6,63	4,84	65,8	—	1,100	
0,42	4,96	71,7	—	1,140	
2,91		85,1	—	1,150	

treff der Holzarten (No. 1 bis 8 incl.) ist zu tadeln, dafs der Verfasser, wie einige seiner Vorgänger, unterlassen hat, die untersuchten Spezien botanisch festzustellen, so dafs man nicht weifs, ob sein »Eichenholz« *Quercus robur* oder *penduncul.* ist, oder was man unter »Kienholz« zu denken hat. Brennstoffe.

Die Torfarten sind :

9) Aus dem alten königlichen Torfstich bei Buchfeldt und Neulangen, erste Sorte. 10) Von da, zweite Sorte. 11) Aus dem königlichen Torfstich bei Flatow, erste Sorte. 12) Aus dem neuen Stich bei Linum, zweite Sorte. 13) Von da, dritte Sorte. — Auch hier vermifst man nähere Angaben über Beschaffenheit und Alter der Torfe.

Die Braunkohlen sind : 14) Böhmische von Schönfeld bei Aussig; 15) Plauensche, geformte.

Die Steinkohlen : No. 17) Humricks Coal von Stockton nebst deren Coak; No. 18) und No. 16) Hawthorn Hartly Coal von Newcastle, beide stark backend.

Die qualitative Prüfung der Aschen dieser fossilen Brennstoffe ist in einiger Beziehung interessant. Bei den beiden Steinkohlen besteht dieselbe aus Kalk (spärlich bis Spuren; Magnesia nur in der ersten Sorte), Eisenoxyd, Thonerde, Schwefelsäure und Kieselerde in sehr wechselnder Menge. In den Braunkohlenaschen bleiben sich diese Verhältnisse gleich, doch treten in der ersten Sorte Chlor und Kali, in der zweiten Sorte noch Natron hinzu. — In der Asche der fünf Torfsorten sind auch diese Bestandtheile noch durch Kohlensäure und Phosphorsäure (letztere in 2 und 5 fehlend) vermehrt. Durch einen direkten Versuch ist dargethan, dafs nur Natron, kein Kali vorhanden ist.

Die Wasserbestimmung bezieht sich auf »lufttrockne« Substanz. Die Analyse geschah durch Verbrennung, womit? ist nicht angegeben. Die Hölzer wurden durch Sägen in die Quere in Späne verwandelt. Schwefel und Stickstoff der Kohlen ist nicht berücksichtigt.

Brennstoffe. Chevandier's Resultate hinsichtlich der Zusammensetzung verschiedener Holzarten vergl. S. 1098.

Eine neue und sehr sorgfältige Untersuchung der brittischen Kohlen verdanken wir Fred. Vaux (1). Er bestimmte den Schwefel mittelst Salpeter, kohlens. Kali und Kochsalz, den Stickstoff nach Will und Varrentrapp's Methode, die übrigen Elemente durch Verbrennung wie gewöhnlich. Es sind von ihm folgende Sorten untersucht worden. No. 19) (der Tabelle): Newcastle caking Coal, schwarzblau; harziger Glanz; Bruch kubisch; spröde, schwach beschmutzend, hie und da mit dünnen Schichten Schwefelkies; stark blähend und backend; Coak: halbmetallisch glänzend; Bruch grobkörnig. — No. 20): Wigan Cannel Coal; dunkel grauschwarz; Harzglanz; Muschelbruch, am wenigsten spröde; schwächer backend, halbmetallisch glänzender Coak. No. 21): Von St. Helens, Lancashire; Rusty-Park-Flötz. Schwarz; Bruch kubisch; Harzglanz ohne sichtbaren Kies. Erweicht nur schwach, backt nicht zusammen; Coak hart, porös, halbmetallisch glänzend. — No. 22): Von Staffordshire, Probe vom Ten-yard-Flötz bei Wolverhampton. Braunschwarz, stark harzglänzend; Bruch blättrig mit Neigung zum muschlichen in der Quere, zerbrechlich, leicht, nicht beschmutzend und ohne Schwefelkiesschichten; sehr aufblähend, blumenkohlartig; Coak sehr glänzend, feinkörnig.—No. 23): Von dem untern Theil desselben Flötzes. Schiefrige Textur; Bruch und Verhalten wie die vorige, aber weniger backend und blähend; Coak glänzender und grobkörniger.— No. 24): Aus dem Oregon-Gebiet. Braunschwarz, hart, schiefrig; Blätterbruch; nicht schmutzend, gar nicht blähend noch backend; Coak dicht, kaum von der Kohle verschieden. Sie ist die Decke eines Flötzes gewöhnlicher Art.—No. 25): Anthrazit von Wales. Dunkel eisenschwarz, lebhafter Metallglanz; nicht abschmutzend; schwer zu zerschlagen, aber zerreiblich; Bruch schiefrig, Querbruch

(1) Chem. Soc. Qu. J. I, 318.

unvollkommen muschlich; nicht backend, behält ihren Glanz. Brennstoffe.
No. 26) : Lignit von Bovey-Heathfield, Chudleigh bei Exeter, Devonshire. Erdbraun; fasrig blättrig; an der Sonne oder im Wasser knisternd, in letzterem gänzlich zerfallend, nicht abschmutzend. Etwas weniges backend. — No. 27): Eine Sorte Torf.

Die Steinkohlen von Toscana hat La Cava (1) analysirt und zwar: No. 28) von Monte Massi; magere Kohle; ohne Glanz; mit klarer Flamme brennend; spec. Gewicht 1,36 bis 1,39. Giebt 42,43 bis 43,46 pC. flüchtige Theile und 57,57 bis 56,54 Coak. — No. 29) : vom Monte Bomboli; fette Kohle; mit schwacher Flamme brennend, erweichend, aufblähend; spec. Gewicht 1,38 bis 1,40. Giebt 39,2 bis 38,7 pC. flüchtige Theile und 60,7 bis 61,26 Coak.

Die fossilen Kohlen Ungarns sind in einer umfassenden Arbeit von C. M. Nendtvich (2) aus Pesth studirt worden, und zwar in folgenden Arten, welche gröſstentheils den Braunkohlen, an zwei Stellen jedoch den Steinkohlen angehören:

A. Steinkohlen des Baranyer Komitates, ältere Steinkohle; Flötze wechselnd mit Kohlenschiefer und Kohlensandstein; bis zu 5 und 8 Schuh mächtig. Kohlschwarz, mit starkem Fettglanz, fettig anzufühlen. Bruch uneben, ins schiefrige. Zerreiblich, an der Luft zerfallend. Sehr fett, stark backend. Sehr schwefelkieshaltig. Giebt 77 bis 84 pC. Coak. Von diesen ist No. 30) aus der Grube des Ign. Rosman, No. 31) aus der des Joseph Andrassevich, beide bei Fünfkirchen; No. 33) von der Barbaragrube bei Szabolcs; No. 32) von der Franciscigrube, ebenfalls bei Szabolcs; No. 34) von der Michaeligrube bei Vassas; No. 35) Sphärische Kohle von der königlichen Universitätsherrschaft zu Vassas; kugelich schalige, eigenthümliche Absonderung, in Nestern in der vorhergehenden; luftbeständig.

(1) J. pharm. [3] XII, 303. — (2) J. pr. Chem. XLI, 8; XLII, 365; Jahrb. pr. Pharm. XVI, 78.

Brennstoffe.

B. Steinkohlen des Krassoër Komitates (Banat); die besten Ungarns. Kohlschwarz, Bruch uneben, grobkörnig oft schiefrig, matter Fettglanz, mit Schichten von Faserkohle. An Luft und Wetter nicht zerfallend, sehr wenig schwefelkieshaltig. Ausgezeichnete Sinterkohle. Ihr natürlicher Wassergehalt ist 2,70 bis 3,70 pC. Von diesen ist No. 36) aus der Grube von Purkari; No. 37) aus der Grube von Gerlistye; No. 38) aus der Markusgrube; No. 39) aus der Simon- und St. Antongrube.

C. Kohlen des Graner und Comorner Komitats; zur älteren Braunkohlenformation gehörig; bis zu mehrern Klaftern Mächtigkeit. Schwarz, matter Glanz, Bruch schiefrig oft muschelig; Absonderung rhomboëdrisch, schwer zerreiblich, Pulver von brauner Farbe. Spec. Gewicht zwischen 1,34 bis 1,49. An der Luft zerfallend, schwefelkiesreich. Von diesen sind No. 40) von Tokodt, No. 41) von Csolnok, No. 42) von Sárisáp, diese im Graner, und No. 43) von Zsemle im Comorner Komitat.

D. Braunkohlen vom Brennberger Kohlenwerk, 1¼ St. von Oedenburg. Das Flötz bildet 2 Mulden, welche vermittelst eines grauen Sandsteines auf Glimmerschiefer auflagern. Deutliche Holztextur; aufser von Buchenblättern keine Abdrücke.

a. Aus dem Rudolphilager. No. 44) erste Varietät; schwarz; Strich braun; Glanz matt; Gefüge ausgezeichnet feinfaserig; Bruch in die Länge schiefrig, in die Quere uneben, flachmuschelig. An den Absonderungsflächen Spuren von Schwefelkies. Luftbeständig. Spec. Gewicht = 1,285.— No. 45) zweite Varietät. Farbe dunkler; Strich wie No. 40); Glanz seidenartig; Gefüge feinfaserig, wie Ebenholz. Bruch wie No. 44) mit Spuren von Schwefelkies und Gyps. Spec. Gewicht = 1,300.

b. Des Josephilagers. No. 46) dritte Varietät; wie No. 44), nur im Querbruch fast rechtwinkliche Absonderungsflächen; daher grofse Neigung zum kubischen Bruch. Dieselben Mineraleinmengungen. Spec. Gewicht

1,289. — No. 47) vierte Varietät; fast untergegangene Holzstructur; mit glasglänzenden Längsstreifen; im Uebrigen wie No. 46). Spec. Gewicht 1,334.

Die Verbrennung der Kohlen geschah mit Kupferoxyd in einem Apparat, ähnlich dem Dumas'schen zur Bestimmung des Aequivalents von Kohlenstoff. Der Stickstoff ist gar nicht, der Schwefel dagegen in den letzten 4 Analysen auf die bekannte Art mit Salpeter und kohlens. Kali bestimmt, dabei jedoch unterlassen worden, den Schwefel der in der Kohle enthaltenen schwefels. Salze abzuziehen; hierdurch sind die angegebenen Schwefelgehalte unrichtig.

Praktischer Werth verschiedener Kohlen.

Die in der herkömmlichen Weise angestellten Analysen von Brennmaterialen sind zwar ein trefflicher Anhaltspunkt um den theoretischen Nutzaffekt zu bestimmen, aber sie sind durchaus zur Feststellung des praktischen Werthes, einem bestimmten praktischen Zwecke gegenüber, unzureichend, indem sie gewisse, an sich unwesentliche Eigenschaften oder Momente unberücksichtigt lassen, die nichts desto weniger bei der Anwendung vom gröfsten Einflufs sind. In diesem Sinne hat eine Anzahl britischer Chemiker und Ingenieure, unter Leitung von De la Beche und Playfair, eine sehr schätzenswerthe Untersuchung (1) über den Werth vieler brittischer, einiger überseeischer Steinkohlen und mehrerer künstlicher Brennstoffe für die Dampfschifffahrt angestellt. Dieser Werth ist zusammengesetzt aus der Verdampfungskraft (d. h. aus der Menge Dampf, welche ein bestimmtes Gewicht Brennstoff in einer gegebenen Zeit zu liefern vermag), aus dem Raum, welchen dieses Gewicht beim Transport im Schiffraum einnimmt, und endlich aus der Abnutzung beim Transport (Cohäsion).

Die Verdampfungskraft der Brennstoffe wurde in gröfserem Mafsstab unter einem Dampfkessel ermittelt, welcher so eingerichtet war, dafs man (nach den erforderlichen Correctionen) diejenige Quantität, welche zur Erhitzung des

(1) Mech. Mag. 1848, Nr. 1285—88; Dingl. pol. J. CX, 212. 263.

Praktischer Werth verschiedener Kohlen.

Wassers auf 100° aufgegangen war, in Abzug bringen und folglich die Quantität Wasser von 100° bestimmen konnte, welche in Dampf verwandelt worden. Unter diesen Correctionen fand die unvollkommene Verbrennung der Brennstoffe gehörige Berücksichtigung, indem man die der Asche beigemengten Coaktheile in Rechnung brachte; dagegen ergab die Analyse der im Kamin abziehenden Gase nur Kohlensäure, schweflige Säure, Sauerstoff und Stickstoff, also keine in Abrechnung zu ziehenden unverbrannten Theile (was sehr gegen die Erfahrung ist). – Zum Vergleich wurde der theoretische Nutzeffekt durch die Elementaranalyse (von Wrightson, siehe die Tabelle) und durch Glühen mit einem Ueberschufs von Bleiglätte, nach Berthier's Methode, bestimmt.

Der Raum, den ein Brennstoff beim Aufstauen einnimmt, kann natürlich nicht durch das spec. Gewicht bestimmt, sondern mufs – wegen der Zwischenräume – direct gemessen werden. Dieser für die Dampfschifffahrt ungemein belangreiche Faktor ist um so kleiner, jemehr die Absonderung der Steinkohle, oder die Form des Brennstoffes, kubisch ist. Für den Abgang beim Transport, d. h. für die durch die Schiffsbewegung verursachte Reibung der einzelnen Kohlenstücke an einander, und die Verwandlung von ganzen Kohlen in unbrauchbares Pulver, suchte man einen wenigstens relativen Mafsstab zu gewinnen, indem man die Proben gleich lang in einer Trommel rotiren liefs, und den gebildeten Staub absonderte und wog. Indem wir wegen der Einzelheiten der Versuche, Correctionen und Berechnungen, sowie wegen der ausführlicheren Schlufsfolgerungen auf die Abhandlung verweisen, geben wir die praktisch wichtigen Grundresultate in tabellarischer Uebersicht. I. »Oekonomische (praktische) Verdampfungskraft«, d. h. Anzahl der durch 1 Pfd. Brennstoff verdampften Pfunde Wasser von 100°. II. Dieselbe, nach Abzug der Coaktheile in der Asche. III. Theoretische Verdampfungskraft, d. h. Anzahl der Pfunde Wasser von 100°, welche

von 1 Pfd. Brennstoff verdampft werden, berechnet aus den Versuchen mit Bleiglätte. IV. Gewicht der Brennstoffe per C. F. Stauraum. V. Gewicht derselben per derben C. F., aus dem spec. Gewicht berechnet; beides in Pfunden. VI. Abgang durch Reibung nach Procenten. VII. Verdampfungskraft nach dem Stauraum, d. h. Anzahl der Pfunde Wasser von 100°, verdampft durch 1 C. F. (Stauraum) Brennstoff; berechnet aus IV. und II. Alle Mafse und Gewichte sind englische, nämlich 1 Pfd. = 453,6 Gramm; 1 C. F. = 0,0283153 C. Meter. — Die Ordnungsnummern correspondiren denen der S. 1113 angehängten Tabelle. Praktischer Werth verschiedener Kohlen.

Ursprung d. Brennstoffe und Arten	Ordnungs-Nummer	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Steinkohlen von Wales	48	9,35	9,66	16,72	60,17	81,11	49,3	581,20
	49	9,46	9,70	13,84	58,25	85,79	68,5	565,02
	50	8,94	—	16,38	50,92	80,42	57,7	455,18
	51	9,40	10,60	16,40	57,43	83,85	46,5	608,78
	52	9,94	10,30	16,49	57,08	81,36	51,2	587,92
	53	8,86	9,20	17,02	56,93	81,85	53,5	523,75
	54	8,72	8,98	16,24	57,72	81,73	46,5	518,32
	55	6,36	7,40	15,91	66,17	84,73	52,7	489,62
	56	10,14	11,80	15,64	53,22	82,72	56,2	540,12
	57	9,52	10,59	15,81	56,33	81,73	53,7	536,26
	58	8,84	—	13,89	56,39	83,60	52,7	498,46
	59	8,70	9,35	14,75	55,28	78,30	72,5	480,90
	60	8,42	8,82	15,45	56,00	79,86	55,7	471,52
	61	9,53	10,44	16,76	58,66	82,35	35,0	459,02
	62	7,47	8,04	14,31	55,70	82,35	57,5	416,07
	63	9,79	9,99	14,70	50,50	82,60	54,0	494,39
	64	10,21	10,64	16,68	53,30	78,81	45,0	455,19
	65	7,53	7,75	12,92	53,30	86,72	62,0	401,34
	66	8,00	8,34	13,63	53,00	80,48	62,0	424,00
„ von Schottland	67	7,08	7,10	13,77	49,80	79,67	85,7	352,58
	68	7,71	7,86	12,80	51,66	78,61	88,2	398,29
	69	8,46	8,67	15,15	54,60	78,61	64,0	460,82
	70	7,56	7,69	15,12	55,00	78,61	63,0	415,80
	71	7,40	7,91	14,85	54,25	80,48	69,7	401,45
„ von England	72	7,30	7,66	13,20	52,50	77,99	65,7	383,25
	73	8,52	8,98	—	54,44	80,05	55,0	463,86
„ von Irland	74	9,85	10,49	16,21	62,80	99,57	74,0	618,58
Künstliche Brennstoffe. . .	79	8,92	9,74	15,02	65,08	68,63	—	580,51
	80	8,53	8,65	14,87	65,30	71,12	—	557,00
	81	10,36	10,60	16,42	69,05	72,25	—	715,35

Tauglichkeit englischer Kohlen zur Gasbeleuchtung.

Fyfe (1) hat die englischen Steinkohlensorten in Beziehung auf ihre Tauglichkeit zur Gasbereitung untersucht und Nachstehendes gefunden:

	Specifisch. Gewicht des Gases	Durch Chlor verdichtbare Procente des Gases	1 Kubikfufs Gas verbrennt in	1 Tonne Kohle liefert Kubikfufs Gas
Englische Backkohlen. .	0,464	—	—	
„ „ v. Newcastle	—	3,5 bis 5,5	47′20″ bis 50′25″	8000
Yorkshire-Parrotkohle. .	—	7,66	52′30″	11500
Wigan, Cannelkohle . .	0,460 bis 570	7,55,	57′	9500 bis 11500
Parrotcannelkohle, schottische	—	9 bis 20, im Mittel 15	56″ bis 94″	9500

Richardson (2) hat die Asche einer Steinkohle, welche in Kelso in Schottland benutzt und wahrscheinlich bei Berwick gewonnen wird, mit folgendem merkwürdigen Resultate analysirt: Titansäure 7,01, Kieselerde 1,84, Schwefelsäure 21,20, Chlor 9,57, Cadmiumoxyd 1,42, Eisenoxyd 26,99, Nickeloxyd 1,38, Zinkoxyd 2,03, Magnesia 1,01, Kali 18,34, Natron 6,87 in 100 Th. — Wenn man die übrigen Säuren an die Basen vertheilt, so bleiben Titansäure, Kieselerde und Eisenoxyd fast genau im Verhältnifs des Mosander'schen Titan-Eisenerzes von Arendal in Norwegen.

Verkohlung des Holzes mit Dampf.

Violette (3) hat in der Pulverfabrik zu Esquerdes bei St. Omer Versuche in grofsem Mafsstabe über die Verkohlung des Holzes in heifsem Wasserdampf angestellt. Die zu Grund liegende Idee gehört übrigens nicht ihm, sondern Thomas und Laurens an, die sie bereits früher zur Ausführung brachten. Der Verfasser studirte die Anwendbarkeit des Verfahrens auf das zur Pulverfabrikation dienende Produkt, welches bekanntlich unvollkommen verkohlte Holzkohle ist, in einem eigens construirten Apparat,

(1) Edinburgh new phil. Journ. 1848, Nr. 2 u. 3; Dingl. pol. J. CXI, 31. — (2) Privatmittheilung. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIII, 475; im Ausz. Compt. rend. XXVI, 683; Dingl. pol. J. CIX, 137.

worin der erzeugte Dampf in einer Spirale auf einige hundert Grade geheizt und in die Kohlungsretorten geleitet wird. Es ergaben sich folgende Resultate:

	Dauer d. einzelnen Versuche	Verbrauch unter dem Dampfkess. Steinkohle	Verbrauch z. Heizung d. Dampfs. Holz	Quantum des Kohlholzes	Ertrag an Rothkohlen absoluter	Ertrag an Rothkohlen in Procenten
Mittel der ersten Versuchsreihe . . .	2h 11m	29k, 7	21k, 3	25k, 0	8k, 63	34,01
Mittel der zweiten verbess. Versuchsreihe	2h 20m	21k, 0	14k, 8	28k, 1	10k, 27	36,50
Mittel aus 4 Jahrgängen altes Verfahren in den Cylindern	—	—	—	—	—	14,08 bis 17,81 Schwarzkohle

Es ist mithin an Zeit, an Quantität und zumeist an Qualität gewonnen; letzteres um so mehr, als der Dampf allen Theer mit fortnimmt, und so die Bildung von jener dichten, dem Schiefspulver so nachtheiligen Theerkohle verhindert. Es kostet die Erzeugung von 100 Kilogr. Kohle nach dem alten Verfahren 15 Fr., nach dem neuen hingegen bei Heizung der Spirale mit Holz 12 Fr., mit Koak 8,9 Fr.

Stearinfabrikation.

Nach einer wohlfeileren von Milly (1) vorgeschlagenen Methode, Stearin zu fabriciren, soll man den Talg ½ Stunde lang mit verdünnter Schwefelsäure sieden lassen und dann 15 pC. Terpenthinöl hinzugiefsen. Die in blechernen Kasten erkaltete Mischung wird dann wie gewöhnlich geprefst.

Anwendung von Pflanzenfaser; Färberei. Unterscheidung verschiedener Holzfasern.

Durch das so sehr allgemein gewordene Verspinnen und Verweben von mit Baumwolle gemischtem Leinen ist ein betrügerischer Handel eingerissen und ein sicheres Mittel dringendes Bedürfnifs geworden, Baumwolle von Leinen rasch und leicht zu unterscheiden.

(1) Dingl. pol. J. CX, 437. — Ueber einen verbesserten Apparat, das in der üblichen Methode der Stearinfabrikation erhaltene Gemisch fetter Säuren zu pressen, vergleiche: Bull. soc. d'enc. 1848, 88; Dingl. pol. J. CX, 112.

Unterscheidung verschiedener Holzfasern.

Der Verein zur Beförderung der Gewerbe in Preufsen hat das Verfahren von F. S. C. Lehnerdt (1) gekrönt. Die mit Seifenwasser etc. vollkommen von Appretur befreite, trockne Probe taucht man zur Hälfte in Schwefelsäure von 66° B. = 1,834 spec. Gewicht und zwar 1 bis 1½ Minute lang; alsdann wirft man sie in Wasser, woselbst sie einige Augenblicke ruhig bleibt, um dann ausgewaschen und getrocknet zu werden. Die Säure corrodirt die Baumwolle um sehr vieles rascher als das Leinen; es werden daher gemischte Fäden verdünnt, rein baumwollene Fäden ganz entfernt. Da reines Leinen indessen ebenfalls verdünnt wird, so ist die Probe im ersten Fall etwas mifslich, aber im anderen Fall sicher. Gefärbte Muster werden am besten zuerst entfärbt oder gebleicht.

Dasselbe Verfahren hat übrigens schon früher Kindt (2) in Bremen beschrieben.

In ähnlicher Weise hat M. Vincent (3) ein Unterscheidungskennzeichen für die Faser von *Phormium tenax* aufgesucht. Er fand ein solches zuerst in Salpetersäure von 36° B., welche jene Faser in der Kälte roth färbt; nicht so die von reinem Hanf. Später glaubte er Chlorwasser vorziehen zu müssen. Die Faser von *Phormium tenax*, 2 bis 3 Secunden darin eingetaucht und nach Abgiefsen des Chlorwassers mit Ammoniak übergossen (aber nicht umgekehrt), färbt sich damit violett; die Fasern von Hanf (besonders von gut geröstetem), von *Agave americana* und *foetida* (Martinique), *Bromelia*, *Hibiscus cannabinus*, *Lagetto* (Domingo), *Crotalaria juncea* (Indien), *Abaca* (Manilla) und *Corchorus capsularis* werden ebenfalls, aber viel schwächer, violett; die Faser von *Asclepias gigantea* und Flachs bleiben ungefärbt. — Wir lassen dahingestellt, ob diese Probe

(1) Verh. Gew. Bef. Pr. 1847, 19. 1848, 24. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXI, 253; Phil. Mag. [3] XXXI, 157; J. pharm. [3] XI, 324; Dingl. pol. J. CII, 334; ferner in Zusammenstellung mit den früheren Proben Dingl. pol. J. CV, 189. — (3) Compt. rend. XXVI, 598; Pharm. Centr. 1848, 500.

wirklich bestimmt genug ist und nicht, bei weniger sorgfältiger Vorbereitung der Fasern, auf Täuschung führt.

Antichlor. Als sogenanntes »Antichlor« d. h. als Mittel um der schädlichen Nachwirkung des Chlors (unterchlorigs. Salze) auf die damit gebleichten Papiermassen oder Zeuge zu begegnen, hat man sich bisher vorzugsweise des schwefligs. Natrons bedient, welches mit dem anhängenden, durch Waschen nicht zu entfernenden Bleichsalze schwefels. Natron und Chlormetall bildet. So zweckentsprechend dieses Mittel ist, so glaubten doch Bobierre und Moride (1), wegen seiner grofsen Zersetzbarkeit und schwierigen Aufbewahrung als Ersatzmittel Zinnsalz (Zinnchlorür) empfehlen zu müssen, um praktische Versuche damit zu veranlassen.

Ueber die Darstellung des Zinnsalzes nach Nöllner vergleiche diesen Jahresbericht, S. 437.

Krappfärben. Schunck's (2) Untersuchungen über die wesentlichen Bestandtheile des Krapps, sowie über die Hauptmomente seiner Benutzung in der Färbekunst sind bereits S. 767 dargegelegt worden. Im Einzelnen folgert Schunck daraus für die Färbepraxis folgende Erklärungsweise :

Da man in der Regel die ganze Wurzel anwendet, da also die verschiedenen Bestandtheile derselben gleichzeitig in Wirksamkeit treten, so erklärt sich hieraus die Nothwendigkeit gewisser Maafsregeln und Manipulationen, wie sie die Erfahrung längst an die Hand gegeben und festgestellt hat. Hierher gehört vor allen die von jeher und allgemein anerkannte Thatsache, dafs schöne und dauernde Farben nur bei Gegenwart von Kalk im Farbebad möglich sind, mag dieser nun in der Wurzel, im Wasser oder sonstwie hinzugekommen sein. Behandelt man Krapp mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so zeigt die Probe nach dem Auswaschen — mit einer unveränderten Gegenprobe verglichen — eine entschiedene Abnahme der Färbekraft,

(1) Compt. rend. XXV, 592; Dingl. pol. J. CVI, 394; Bull. soc. d'enc. 1848, 352. — (2) In den S. 767 angef. Abhandl.; auch Dingl. pol. J. CX, 40.

Krappfärben. welche durch Kalkwasser oder Kalkmilch wieder hergestellt oder gar erhöht wird. Der Kalk erhöht jedoch die Färbekraft des Alizarins (im isolirten Zustande) nicht; er vermindert sie im Gegentheil in dem Grade, als er sich damit verbindet. Sie wird aber auch durch Rubiacin und das Alpha- und Betaharz des Krapps beeinträchtigt, welche Roth und Schwarz, am meisten Purpur, schwächen und dem weifsen Grund einen Stich in's Gelbe verleihen; dieser schädliche Einflufs wird durch den Kalk so gut wie ganz gehoben. Dasselbe geschieht bei dem noch weit nachtheiligeren Einflufs der Pektinsäure, welche die Färbekraft des Alizarins fast vollständig lähmt, während sich der pektins. Kalk völlig indifferent verhält. Nach einem Versuch von Schunck haben die Basen der Beize (Thonerde, Eisenoxyd) weit mehr Anziehung zur Pektinsäure, als zum Alizarin, und nehmen jene statt des Alizarins aus dem Färbebad auf, wenn dies nicht durch die Dazwischenkunft des Kalks verhindert wird. Gerade so verhalten sich Rubiacin und die Harze. — Der Kalk ist daher als ein Präservativ nothwendig, welches die schädlichen Bestandtheile des Krapps bindet, dadurch aus dem Procefs eliminirt, und der Färbekraft des Alizarins eine freie und ungestörte Wirksamkeit eröffnet. Man sieht zugleich daraus, dafs dem vortheilhaften Einflufs des Kalks eine ganz bestimmte Grenze gesteckt ist, über welche hinaus er direct schädlich wird, indem er alsdann dem Färbeprocefs Alizarin entzieht.

Etwas anders als mit den genannten Nebenbestandtheilen des Krapps verhält es sich mit dem Xanthin. Gebeiztes Zeug nimmt aus der kochenden Lösung desselben zunächst keine, aber sogleich eine braune Farbe an, wenn sich das Xanthin an der Luft oxydirt und dunkelfarbig wird. Nicht gebeiztes Zeug erhält einen braunen Stich. Während des Krappfärbens wird nun das Xanthin ohne Zweifel mehr oder weniger oxydirt, tritt dadurch in die Kategorie des Rubiacins und der Harze, und setzt die entstehende braune Substanz an alle Theile des Zeugs ab.

Wie natürlich kann der Kalk durch andere Basen in dem Farbebad vertreten werden. In der Ausübung gelingt es nun begreiflicher Weise nicht, mittelst des Kalks die Nebenbestandtheile des Krapps scharf und bis auf die letzte Spur von dem Zeug abzuhalten; die Farbentöne fallen im Gegentheile durch die Dazwischenkunft derselben immer mehr oder weniger trüb oder unrein aus, so dafs das Zeug nach geschehener Färbung noch nachträglich mit einer alkalischen Lösung behandelt werden mufs. Diese ist die siedende Seifenbrühe beim Aviviren, und dieser Procefs gleichsam eine Fortsetzung der Wirkung des Kalks, wobei die Pektinsäure, die Harze, das Rubiacin und Xanthin durch Lösung in dem Alkali beseitigt werden, indem sich die fette Säure mit dem Alizarin (sowie der Thonerde und dem Eisenoxyd der Beize) verbindet. Krappfärben.

Es ist Schunck gelungen, in dem gefärbten Zeug das Alizarin mit Bestimmtheit, die anderen Substanzen aus dem Krapp mit Wahrscheinlichkeit nachzuweisen; ebenso in avivirtem Zeug Alizarin und fette Säuren.

Nicht minder wichtige Aufschlüsse geben die Beobachtungen Schunck's über das sogenannte Garancin. Unter diesem technischen Ausdruck versteht man bekanntlich ein Präparat aus Krapp (durch Behandeln mit heifser Schwefelsäure und Auswaschen), welches entschiedene practische Vorzüge, theils durch schönere Färbung, theils dadurch gewährt, dafs die weifsen Parthien beim Färben damit weder einen Stich ins Braune noch ins Gelbe annehmen. Die Behandlung mit Säure hat nach Schunck eine doppelte Wirkung. Ein Theil des Alizarins ist in der Krappwurzel mit Kalk und Magnesia verbunden und so zum Färben unfähig; diesen setzt die Säure in Freiheit und macht ihn nutzbar. Ferner wird das schädliche Xanthin (so weit die Säure dieses nicht zersetzt) bei dem Auswaschen entfernt, da es von Säuren nicht niedergeschlagen wird. Was man früher von Zerstörung der schädlichen Bestandtheile des Krapps und seiner Holzfaser angegeben hat, ist nach Schunck

Krappfärben. ungegründet oder doch nur für einen Theil des Xanthins wahr, welcher durch heifse Säure in eine dunkelgrüne Substanz verwandelt wird, die dem Garancin die dunkle Farbe ertheilt.

Schunck schliefst seine Arbeit mit dem Vorschlag, an den Produktionsorten des Krapps diesen mit siedendem Wasser auszuziehen und mit Säuren zu fällen. Der Niederschlag, der allen Farbestoff enthält, würde mit Ersparung grofser Transportkosten statt des Krapps in den Handel zu bringen sein. — In einer wahrscheinlich etwas später erschienenen Veröffentlichung dieser Arbeit hat der Verfasser die vorstehende Theorie wesentlich modificirt, vergl. Seite 777.

J. Higgin (1) hat durch seine Untersuchung über den Krapp die praktischen Ergebnisse Schunck's nach einer andern Seite vervollständigt. Er bestätigt die 3 Farbstoffe des letzteren : Alizarin, Rubiacin und Xanthin, weist aber eine nahe Beziehung zwischen denselben nach. — Nach ihm findet ein wesentlicher Unterschied zwischen der Wirkung des heifsen und des kalten Wassers auf Krapp statt. In dem kalten Auszug verschwindet nach 1 bis 2 Stunden das Xanthin gänzlich, das Rubiacin fast gänzlich. Ein Auszug, der von Alizarin völlig befreit war und das Zeug nicht mehr roth färbte, enthielt nach dieser Zeit wieder Alizarin und färbte roth, indem das Xanthin verschwand. Higgin schliefst daraus, dafs sich Xanthin in Alizarin hierbei umsetzt, und erkennt aus andern Beobachtungen das Rubiacin für die Zwischenstufe. Diese merkwürdige Umsetzung beruht nicht auf Oxydation, sondern auf einer Gährung, wahrscheinlich durch einen kleberartigen Bestandtheil des Krapps. Sie entwickelt sich am besten bei 49 bis 54° und währt alsdann nicht länger als ¼ Stunde. Guter Krapp enthält mehr Ferment, als sein eigner Xanthingehalt bedarf. Auszüge mit kochendem Wasser conserviren sich ohne Umsetzung des Xanthins. — Zur Bestäti-

(1) In der S. 778 angef. Abhandl.

gung angestellte Färbeversuche zeigten : 1) dafs das Färbevermögen des Krapps im Verhältnifs des absichtlich zugesetzten Xanthins nach dessen Gährung gesteigert erscheint; 2) dafs Krapp oder Garancin mit heifsem Wasser angemacht ungleich schlechter färbt, als mit kaltem; 3) dafs Krapp von Xanthin befreit viel schwächere Farbe giebt, als wenn man ihn mit dem Xanthin gähren läfst. Krappfärben.

In der Praxis beginnt man mit niederer Temperatur und läfst sie allmälig steigen, so dafs sie nach einer Stunde 130° beträgt. Dies ist nach Higgin die Periode der Gährung. Man färbt erst mit dem vorhandenen, nachher mit dem hierbei sich bildenden Alizarin. Nach dem Färben ist Rubiacin u. a. übrig, welche die Töne trüben. Higgin erklärt daraus endlich, warum man in der Praxis mit Vortheil geringe (xanthinhaltige) Krappsorten und gute mischt, und warum im Fafs gegohrene dadurch verbessert werden, wie besonders die holländischen.

Wegen Färberei vergl. auch das S. 745 ff. angeführte.

Bossy (1) hat ein Patent darauf genommen, Papier mittelst einer Thonerdeseife wasserdicht zu machen. Er imprägnirt die Faser des Zeugs zu dem Ende nacheinander, erst mit Aetzkalk und Natronlauge, dann mit einem Bad aus Cocosseife und gemahlenem Wegerich- (plantain) Samen und zuletzt mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde. Wasserdichtes Papier.

Williams (2) hat einen originellen Weg zur Verfertigung von sogenanntem »künstlichem Haar« zu Geweben, zu Polstern etc. angegeben. Man soll die gewöhnlichen Faserstoffe (Baumwolle, Flachs, Seide, Wolle) in dem von ihm erfundenen Haarfirnifs tränken und bei mäfsiger Wärme trocknen. Der Haarfirnifs wird bereitet durch Auflösen von 10 bis 40 Th. Abfällen von Schweinsborsten oder Rofshaar in 100 Th. trocknendem Oel oder (Lein-) Oelfirnifs. Haarfirnifs.

Hutin und Boutigny (3), von der Ansicht ausgehend,

(1) Lond. J. of Arts, März 1846; Bull. soc. d'enc. 1847, 597. — (2) Monit. industr. 1848, Nr. 1247; Dingl. pol. J. CIX, 74. — (3) Compt. rend. XXVI, 481; J. pr. Chem. XLV, 383; Dingl. pol. J. CVIII, 373.

Conserviren des Holzes. dafs die Absorption von Feuchtigkeit und zerstörenden Agentien bei dem Holze stets vom Hirn ausgeht, geben folgendes Verfahren an, um die an der Hirnseite des Holzes mündenden Gefäfse dauernd zu verstopfen. Man tauche das entsprechende Ende der Eisenbahnschwellen (denn um diese handelt es sich zumeist) in einen Kohlenwasserstoff, z. B. Schieferöl, und zünde diesen an. Nach dem Erlöschen der Flammen tauche man das Ende 1 bis 2 Zoll tief in eine Mischung aus Pech, Theer und Gummilack, und theere dann das Ganze wie gewöhnlich.

Ch. Payne (1) schlägt in den Poren des Holzes eine Schwefelbaryumlösung durch Eisenvitriol nieder. Die Einführung der Lösungen in die Poren des Holzes bewerkstelligt derselbe dadurch, dafs er die Luft aus denselben erst mittelst Dampf, dann mit der Luftpumpe aus-, und endlich die Flüssigkeiten mittelst eines Druckes von 110 bis 140 Pfd. per Q. Z. eintreibt. Statt des Schwefelbaryums werden auch Kali- und Natronschwefellebern empfohlen.

Gerberei. M. A. Turnbull (2), in der richtigen Erwägung, dafs der vom Enthaaren in den Häuten zurückgebliebene Kalk die Gerbsäure zur Veränderung disponirt und dadurch die Wirkung der Lohbrühe schwächt, schlug vor, den Kalk vor dem Gerben mittelst einer starken Zucker- (Melassen-) lösung auszuziehen; man soll an Zeit und Lohe beträchtlich sparen.

Schiefsbaumwolle und Aehnliches. Geleitet von eigenthümlichen Ansichten und Versuchen über die Natur der Salpeter-Schwefelsäure, unterwarf Schönbein (3) eine Anzahl organischer Stoffe der Wirkung dieser Säure und entdeckte während dieser Untersuchung, welche sich vom Schlufs des Jahres 1845 bis in

(1) Lond. J. of Arts 1847, 185; Verh. Gew. Bef. Pr. 1847, 71. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXI, 74. — (3) Phil. Mag. [3] XXXI, 7; Arch. ph. nat. IV, 20.

den Anfang 1846 erstreckte, die Schiefsbaumwolle. In den beiden folgenden Jahren sind unsere Kenntnisse über diesen interessanten und vielbesprochenen Stoff sehr wesentlich erweitert worden.

Zusammensetzung der Schiefsbaumwolle.

Die wichtigsten Aufschlüsse gaben die Untersuchungen von Kerckhoff und Reuter (1). Die Verfasser sind zuerst näher auf die Erörterung einiger Umstände eingegangen, welche auf die Resultate der Analyse Einflufs äufsern. Dahin gehören : 1) Unreinheit der verwendeten Baumwolle; sie ist in der Regel mit fettigen Theilen behaftet, welche beim Eintauchen in die Säure eine ungleiche Benetzung und folglich ungleiche Einwirkung zur Folge haben. Durch Auskochen in einer mäfsig starken Sodalauge, Auswaschen, Abspühlen in verdünnter Salpetersäure und nochmaliges Auswaschen bis das Wasser nicht mehr auf Salpetersäure reagirt, läfst sich dieser Uebelstand vollkommen beseitigen. 2) Die Art, die fertige Schiefsbaumwolle zu trocknen. Nachdem die Verfasser vergebens gesucht hatten, mit einer bei mehr als 100° getrockneten Substanz constante Resultate zu erhalten, bemerkten sie, dafs bei 105° lufttrockene Schiefsbaumwolle den Geruch von salpetriger Säure entwickelt, und dafs, wenn zwischen 105° und 115° getrocknet wird, der Kohlenstoff mit steigender Temperatur von 24,74 pC. auf 27,22 pC., der Wasserstoff von 2,34 auf 2,80 steigt. Es ist hiernach nicht zu zweifeln, dafs bei einer Temperatur, welche der Entzündungstemperatur (131°) sehr nahe ist, die Salpetersäure in der Schiefsbaumwolle und die organische Substanz zersetzend auf einander einwirken, wobei die Salpetersäure ohne Explosion reducirt wird.

K. und R. fanden sich daher durch diese Erfahrung auf folgende Behandlung hingewiesen. Sie tauchen die,

(1) J. pr. Chem. XL, 262. 284; Compt. rend. XXIV, 46. Vergl. ferner die Zusammenstellung der Untersuchungen über Schiefsbaumwolle in J. pr. Chem. XL, 193 und XLIII, 242; Pharm. Centr. 1847, 690; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 391.

Zusammensetzung der Schiefsbaumwolle.

nach obigem Verfahren gereinigte Baumwolle in ein Gemisch von gleichen Theilen stärkster Salpetersäure und gewöhnlicher Schwefelsäure, worin sie wenigstens 3 Minuten bleibt. Das fertige Präparat wird ausgedrückt, erst mit Regen-, dann mit destillirtem Wasser bis zur gänzlichen Entfernung der Säuren ausgewaschen, zwischen Fliefspapier geprefst und schliefslich im trocknen luftleeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur (jedoch nicht über 15°) gänzlich von Wasser befreit. Es gelingt dies letztere um so leichter, da die Schiefsbaumwolle sehr wenig hygroskopisch ist.

Theils wegen der leichten Zersetzbarkeit bei mehr als 100°, welche das Mischen der zu analysirenden Schiefsbaumwolle mit warmem Kupferoxyd bedenklich macht, theils aus Besorgnifs vor der Heftigkeit der Zersetzung beider Körper, wagten es die Verfasser nicht, die Verbrennung auf die übliche Weise vorzunehmen. Sie zogen es vor, die Analyse mittelst eines Apparats auszuführen, welcher dem von Thénard und Gay-Lussac vor 50 Jahren gebrauchten ähnlich ist. Die Substanz wird mittelst eines Hahns portionweise in Kügelchen eingebracht; die durch die Explosion jedes Kügelchens entstandenen Gase streichen über glühendes Kupferoxyd und metallisches Kupfer, und werden zum Behuf des Wägens als Kohlensäure und Wasser in Absorptionsapparaten aufgefangen. Die Stickstoffbestimmungen geschahen, mit einigen Modificationen, nach Dumas Methode.

E. Schmidt und Hecker (1) suchten sich bei ihren Versuchen über die Zusammensetzung der Schiefsbaumwolle vor allem über die Zusammensetzung der rohen Baumwolle Gewifsheit zu verschaffen. Die 4 in diesem Sinne ausgeführten Analysen führen indessen diese Frage zu keiner bestimmten Lösung, denn diejenigen Analysen, welche am meisten Kohlenstoff gegeben, weichen unter sich um 1,27 pC. im Kohlenstoffgehalt ab und übertreffen den aus der Payen'schen Formel ($C_{24}\ H_{20}\ O_{20}$) berechneten um

(1) J. pr. Chem. XL, 257; Pol. Centr. 1847, 36.

0,98 pC., während sie gegen den aus der Baumhauer'schen Formel (C_{24} H_{21} O_{21}) berechneten um 0,6 pC. zurückbleiben. Es ist endlich nicht angegeben, wie und wie weit die analysirte rohe Baumwolle gereinigt worden, aber sie enthielt noch 1 pC. Asche. Wenn sich daher der Mittelwerth jener 4 Analysen von roher Baumwolle auch sehr gut der Baumhauer'schen Formel anschliefst, so ist dieser Mittelwerth doch aus viel zu abweichenden Resultaten hervorgegangen, als dafs man mit den Verfassern sich mit Bestimmtheit für diese Formel entscheiden könnte. Zusammensetzung der Schiefsbaumwolle.

Die gekrempelte Baumwolle wurde so oft in ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure (in welchem Verhältnifs?) getaucht, bis sie nicht mehr an Gewicht zunahm; die so präparirte und ausgewaschene Schiefsbaumwolle trockneten die Verfasser bei 90° bis 100°, theils in einem Luftstrom, theils im luftleeren Raum bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, nachdem sie gefunden hatten, dafs ihr bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure nicht alles Wasser entzogen werden könne, dafs sie aber bei 110° schon anfange sich zu zersetzen.

Sehr umsichtig und sorgfältig verfuhr W. Crum (1) bei der Vorbereitung der rohen Baumwolle. Er benutzte die feine Sorte von Sea-Island, welche gekrempelt und gebleicht war, kochte sie mit Aetznatron, bleichte ein zweitesmal mit Bleichkalk, kochte wieder mit Aetznatron und behandelte endlich mit verdünnter Salpetersäure. Nach jeder Operation wurde die Baumwolle in einen Sack gebracht und ausgewaschen. Sie hatte 5,6 pC. ihres Gewichtes verloren und hinterliefs, so gereinigt, nur noch 0,09 pC. Asche. Die völlig getrocknete Wolle wurde zu ihrer Verwandlung in Schiefsbaumwolle in Flocken von je 10 Gran noch warm in 1 Unze Säuregemisch (1 Vol. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht auf 3 Vol. Salpetersäure von 1,517 spec. Gewicht) gebracht.

(1) Phil. Mag. [3] XXX, 426; J. pr. Chem. XLI, 201; J. pharm. [3] XII, 296.

Zusammensetzung der Schiefsbaumwolle.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs der Schiefsbaumwolle geschah durch Verbrennung mit chroms. Bleioxyd, welche durch chlors. Kali unterstützt wurde, und zwar durch Messen der Kohlensäure. Der Wasserstoff und Sauerstoff zusammen wurden, freilich auf höchst unsichere Weise, aus den durch Verpuffung entstandenen Gasen, d. h. aus deren Gehalt an Wasser und Wasserstoff in den Ammoniakverbindungen berechnet. Der Stickstoff ist nach Crum's, bei dieser Gelegenheit vorgeschlagenen, Methode zur Analyse von salpetersäurehaltigen Verbindungen (siehe Seite 957) als Salpetersäure oder vielmehr als Stickoxyd bestimmt. Die zur Analyse verwendete Probe hinterliefs in Salpetersäure gelöst, abgedampft und verbrannt 0,22 pC. Asche. Dies ist bei weitem mehr, als in der rohen Baumwolle, es scheint daher die Salpetersäure nicht rein gewesen zu sein.

Thomas Ransome (1), der ebenfalls die Zusammensetzung der rohen Baumwolle vorher festzustellen suchte, kam, ebenso wie J. H. Gladstone (2), auf die Formel $C_{24}\ H_{20}\ O_{20}$.

Fehling (3) und unter dessen Leitung Roser und Kraufs untersuchten Schiefsbaumwolle, mittelst verschiedener Gemische aus Schwefel- und Salpetersäure und längeres oder kürzeres Eintauchen dargestellt, durch gewöhnliche Verbrennung mit Kupferoxyd. Das anfangs zu Hülfe genommene chlors. Kali wurde später als überflüssig weggelassen. Der Stickstoff ist nach Liebig's relativer Methode bestimmt. Auch Fehling fand es bedenklich die Schiefsbaumwolle bei 100° zu trocknen und zog vor sie »lufttrocken« zu analysiren. Die unvollkommene Trockenheit erklärt die Abweichungen seiner Resultate von den Uebrigen zwar in Bezug auf den zu niedrigen Stickstoff und den zu hohen Wasserstoffgehalt, aber auch der Kohlenstoffgehalt hätte dadurch sinken müssen.

(1) Phil. Mag. [3] XXX, 1. — (2) Phil. Mag. [3] XXXI, 519; Chem. Soc. Mem. III, 412. — (3) Dingl. pol. J. CIII, 220.

Pelouze (1) ging wie seine Vorgänger auf die Zusammensetzung der reinen Baumwolle ein, und entschied sich mit Payen, durch Wiederholung der Analyse, für die Formel $C_{24} H_{20} O_{20}$. Nach Pelouze wird die Schiefswolle bei 100° schon entschieden unter Salpetersäuregeruch zersetzt; dagegen verändert sie sich bei 40° bis 55° nicht merklich. Zusammensetzung der Schiefsbaumwolle.

Sämmtliche Beobachter, besonders Fehling, Pelouze, Kerckhoff, stimmen darin überein, dafs die Bildung der Schiefsbaumwolle nach einigen Minuten beendet ist und keine weitere Veränderung eintritt, wie lange man auch die Baumwolle mit der Säure in Berührung lassen mag; sowie dafs die Säure von reiner Baumwolle durchaus nichts als Wasser aufnimmt. Wir geben die Resultate obiger Untersuchungen in übersichtlicher Zusammenstellung.

Ungelöste gewöhnliche Schiefsbaumwolle.

	van Kerckhoff und Reuter					Hecker und Schmidt				
Kohlenst.	24,87	24,59	24,88	25,03	24,66	24,78	25,16	25,73	25,00	26,06
Wasserst.	2,59	2,58	2,53	2,50	2,49	2,75	2,68	2,79	2,77	2,94
Stickstoff	13,84	14,34	14,03	14,33	14,31	13,50	12,73	12,26	—	—
Sauerstoff	58,70	58,49	58,56	58,14	58,54	59,77	59,43	59,22	—	—

	Ransome		Crum		Pelouze	Pettenkofer (2)	Gladstone
Kohlenstoff	26,16	26,41	24,69	25,16	25,2 bis 25,8	26,03	26,1 bis 27,9
Wasserstoff	3,14	3,19	2,48	—	2,9 „ 2,3	2,78	3,22 „ 3,33
Stickstoff .	10,20	—	13,80	—	12,6 „ 13,0	12,40	12,75
Sauerstoff .	60,36	—	59,03	—	59,3 „ 58,9	58,79	—

(1) Compt. rend. XXIV, 2; Dingl. pol. J. CIII, 224; Pogg. Ann. LXXI, 144. — (2) Baier. Kunst- und Gewerbeblatt, Januar 1847; Dingl. pol. J. CIII, 219; Pharm. Centr. 1847, 63.

	Fehling							
	Eingetaucht in ein Gemenge von 80 bis 90 Grm. Salpeters. (1,45) und 240 bis 270 Grm. käufl. Schwefelsäure						Nochmals 10 Min. in dieselb. aber frische Mischung getaucht	Schiefsbaumwolle von Schönbein
	2½ Min.	5 Min.	7½ Min.	10 Min.	12½ M.	15 Min.		
Kohlenstoff	25,9	26,7	26,4	25,8	26,1	26,1	25,8	25,9
Wasserstoff	3,7	4,1	3,9	3,8	3,7	3,7	3,9	3,7
Stickstoff .	10,7	10,5	9,5	10,2	11,0	9,3	9,5	9,6
Sauerstoff .	59,7	58,7	60,2	60,2	59,2	60,9	60,8	60,8

Mit Aether behandelt :

Schönbein und Böttger (1) :	Flores Domonte und Menard (2) :	
	In alkoholischem Aether	
in Essigäther gelöst gewesen	unlöslich	löslich
27,43	28,5	23,38
3,54	3,5	2,92
14,26	11,6	11,36
54,77	56,4	62,34

Bildung der Schiefsbaumwolle.

Geht man von der Thatsache aus, dafs das Säuregemisch in den obigen Verhältnissen bei der Umwandlung der Baumwolle keine organische Substanz, sondern lediglich Wasser aufnimmt, und dafs durchaus keine Gasentwicklung statt hat, — geht man mit andern Worten davon aus, dafs die Bildung der Schiefsbaumwolle nur ein Eintreten der Elemente von NO_5 und ein Austreten der Elemente von HO ist, wie vielfach bewiesen und allgemein angenommen, so führt die, von den angeführten Analytikern gefundene Zusammensetzung auf eine Vertretung beider in folgenden Verhältnissen.

Eine Vertretung von 6 HO durch 6 NO_5 mit obiger Formel nimmt nur Crum an; eine solche von 5 HO durch 5 NO_5 nur Gladstone. Nach jenem ist die Schiefsbaumwolle daher = $C_{24} H_{14} N_6 O_{44}$, nach diesem $C_{24} H_{15} N_5 O_{40}$,

(1) Augsb. Allg. Zeitung, 3. Jan. 1847, Beil. S. 21; Dingl. pol. J. CIII, 220; Pogg. Ann. LXX, 320; Arch. ph. nat. IV, 20. 28. — (2) Aus Recueil etc. (vergl. S. 672) April 1847, 104 in J. pharm. [3] XII, 159; Pogg. Ann. LXXI, 144; Compt. rend. XXIV, 390.

Hecker und Schmidt dagegen geben die Formel $C_{24}H_{16}N_5O_{41}$, wonach 5 HO durch 5 NO_5 ersetzt werden, wenn man mit ihnen für reine Baumwolle $C_{24}H_{21}O_{21}$ annimmt. Bezieht man dagegen die Hecker-Schmidt'sche Formel für Schiefswolle auf Baumwolle = $C_{24}H_{20}O_{20}$, so treten davon 4 HO aus und 5 NO_5 ein. — Kerckhoff und Reuter erklären die Bildung der Schiefsbaumwolle mittelst der Formel $C_{24}H_{16}N_6O_4$, wonach 7 HO aus- und 6 NO_5 eintreten. — Pelouze ist der Ansicht, die Schiefsbaumwolle sei = $C_{24}H_{17}N_5O_{42}$, indem 3 HO durch 5 NO_5 ersetzt werden. Teschemacher und Porret (1) stellen die Formel $C_{24}H_{16}O_{16} + 8\ NO_5$ auf, welche letztere 8 NO_5 darnach 4 HO ausschieden. Fehling suchte aus seinen Analysen zu beweisen, dafs die explodirende Baumwolle, analog dem Xyloidin, einfach $C_{24}H_{20}O_{20} + 4\,NO_5$ ohne alle Wasserausscheidung sei, was sicher irrthümlich ist, da sich die gebrauchte Säure (in Folge der Bildung der Schiefswolle) bewiesener Mafsen mit Wasser verdünnt, dessen Ursprung man alsdann nicht einsieht. — Nicht minder im Widerspruch mit der Beobachtung stehen die Formeln für die Schiefsbaumwolle, welche die Uebrigen aufgestellt haben. Nach Ransome's Formel = $C_{24}H_{16}N_4O_{40}$ müfsten aus der Baumwolle 4 H austreten, während 4 NO_5 aufgenommen werden. Aehnlich kamen Schönbein und Böttiger aus der Analyse der aus der Auflösung in Essigäther gefällten Schiefsbaumwolle auf die offenbar dem Sachverhalt wiedersprechende Formel $C_9H_6N_4O_{13}$. Weder Ransome, noch Schönbein und Böttiger haben erklärt: der erstere, was aus dem abgeschiedenen Wasserstoff wird, da dieser weder durch die Salpetersäure oxydirt werden, noch in einer andern gleichzeitig entstehenden Verbindung Zuflucht finden kann, indem beides der Beobachtung zuwider ist; die letzteren, wohin der überschüssige Kohlenstoff und Sauerstoff kommt.

Bildung der Schiefsbaumwolle.

(1) Phil. Mag. [3] XXX, 273; Chem. Soc. Mem. III, 258.

Bildung der Schiefsbaumwolle.

Am weitesten von allen übrigen weichen die Resultate von Flores Domonte und Menard ab. Sie geben für den in akoholischem Aether unlöslichen Theil die Formel: $C_{24}H_{16}O_{16} + 4NO_5$ (1), für den löslichen Theil die Formel: $C_{24}H_{18}O_{18} + 6NO_5$. Bei der Bildung jenes wären 4 HO durch 4 NO_5, bei der Bildung dieses 2 HO durch 6 NO_5 ersetzt worden. Die Verfasser gehen in ihrem kurzen Bericht so wenig auf die näheren Umstände ein, dafs man sich über den Werth ihrer Formeln kein festes Urtheil bilden kann.

Alles dies zusammengefafst ergiebt sich, dafs die Zusammensetzung der Schiefswolle nach so zahlreichen und umfassenden Untersuchungen dennoch ungewifs geblieben ist, und dies um so mehr, als diejenigen Beobachter, welche die inzwischen bekannt gewordenen Lösungsmittel zur Reindarstellung benutzt haben, am weitesten abweichen und zum Theil in Widersprüche gerathen sind. Die Schwierigkeit in der Analyse und in der Vorbereitung der Substanz dazu (das Trocknen), sowie der Mangel eines scharfen Kennzeichens für die Vollendung des Umwandlungsprocesses, wirken gleichzeitig auf die Unsicherheit der Resultate. Schon Fehling fand den Kohlenstoff der bei 100° getrockneten Substanz um 1¼ pC. höher als der bei 55° getrockneten. Ebenso sind wir im Betreff der mitgetheilten Analysen ungewifs, ob die Säure frei war von salpetriger Säure oder nicht, während doch in letzterem Fall nach Payen ein viel weniger explosives, also chemisch verschiedenes Product entsteht. Endlich ist der Ausgangspunkt, die Formel der reinen Baumwolle selbst, noch ein Streitpunkt, obgleich dadurch der relative Werth der mitgetheilten Formeln nicht geändert wird. Es war natürlich, dafs alle Beobachter nach dem natürlichsten Prüfstein ihrer so abweichenden Ansichten gegriffen und diese mittelst der Gewichtszunahme zu stützen gesucht haben, welche eine gegebene Menge Baumwolle bei der Umwandlung erleidet. Wir lassen auch diese Resultate in übersichtlicher Zusammenstellung folgen :

(1) Am S. 1134 a. O. steht O_8 anstatt O_{16}, offenbar durch Druckfehler.

Bildung der Schiefsbaumwolle.

Beobachter :	Nach ihm geb. 100 Baumwoll. an Schiefsbaumwolle :	Nach seiner Theorie sollen 100 Baumwolle geben :
Teschemacher und R. Porret	154	222 (1)
Teschemacher (2)	169	—
W. Crum	177,9	183
Fehling, erste Versuchsreihe mit 10 Grm. Baumwolle	150 bis 160	166
Fehling, zweite Reihe mit 30 Grm. . .	160 bis 170	
Pelouze	174 bis 176	174,9
Hecker und Schmidt	169	167,7
van Kerckhoff und Reuter	176,2	175,1
Gladstone, mit nach Schönbein bereiteter Schiefswolle.	173 bis 175,5	169,4

Wenn man von den beiden ersten Fällen absieht, die sich selbst widerlegen, so stellt sich heraus, dafs die verschiedenen Autoren jedesmal so ziemlich diejenige Gewichtsvermehrung beobachtet haben, welche ihre resp. Theorien verlangen. Es bleibt also weiteren Forschungen vorbehalten, zu entscheiden, ob es verschiedene oder nur Eine Schiefsbaumwolle giebt, und welches deren Zusammensetzung ist. Gladstone hat übrigens gefunden, dafs ein grofser Ueberschufs von Schwefelsäure bei der Bereitung einen Theil des Produkts auflöst, was einiges Licht auf manche der obigen Zahlen wirft.

Nach Kindt (3) lassen sich Schiefsbaumwolle und reine Baumwolle leicht unterscheiden, wenn man sie mit Jodlösung (in Jodkalium) befeuchtet und nach einiger Zeit mit 4 Th. Wasser verdünnte Schwefelsäure hinzufügt; jene wird gelb, diese blau. Eigenschaften der Schiefsbaumwolle.

Nach Kerckhoff und Reuter löst sich Schiefsbaumwolle bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure von 1,5 bis 1,7 spec. Gewicht ohne Färbung und so leicht als gewöhnliche Baumwolle. Die Lösung ent-

(1) Sie berechnen am S. 1135 a. O. aus der von ihnen aufgestellten Formel $C_{12} H_8 O_8 + 4 NO_5$ (ob durch Druckfehler oder Irrthum?) eine Gewichtsvermehrung von 100 zu 150. Eine richtige Rechnung ergiebt übrigens die Zahl 222, 2. — (2) Phil. Mag. [3] XXX, 258; Chem. Soc. Mem. III, 253. — (3) Pogg. Ann. LXX, 167; Dingl. pol. J. CIII, 214.

Eigenschaften der Schiefsbaumwolle.

wickelt bei ungefähr 100° eine bedeutende Menge Gas und färbt sich erst viel später braun. Cellulose färbt sich unter gleichen Umständen schon bei 90°. Das entwickelte Gas ist Kohlensäure und Stickoxyd. Mäfsig concentrirte Kalilauge löst [nach Kerckhoff (1)] die Schiefsbaumwolle in der Kälte langsam, rascher bei 60°, wahrscheinlich aber unter verschiedenen Zersetzungserscheinungen. Die Lösung entwickelt, mit Essigsäure neutralisirt, reichlich Stickoxyd, noch reichlicher mit Schwefelsäure, immer ohne Trübung. Diese Flüssigkeit wird dann von einfach-essigs. Bleioxyd gelblich und nach der Filtration auch noch durch Bleiessig gefällt. Jener Niederschlag lieferte, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine Säure von der procentischen Zusammensetzung der Tartrelsäure (Frémy's), in einem andern Fall von der der Citronsäure. Der Niederschlag mit Bleiessig ergab die procentische Zusammensetzung des tartryls. Bleioxyds. Den Identitätsbeweis hat Kerckhoff bis jetzt für keinen dieser Fälle geliefert.

R. Porret (2) brachte 1 Th. Schiefsbaumwolle mit 20 Th. Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht bei einer Temperatur zusammen, welche langsam von 38° auf 67° gebracht und auf diesem Punkt erhalten wurde. Alle Schiefsbaumwolle löste sich zu einer durchsichtigen Flüssigkeit ohne Gasentwicklung, und konnte durch Verdünnung mit Wasser mit unveränderten Eigenschaften als Pulver gefällt werden. Als die Temperatur auf 113° gesteigert wurde, entwikkelten sich reichlich untersalpeters. Dämpfe. Durch Neutralisation der salpeters. Lösung (oder der schwefelsauren, welche auf gleiche Weise dargestellt gleiches Verhalten zeigte) mit kohlens. Kali entsteht ein graulicher, reichlicher Niederschlag, welchen Porret ohne weitere Untersuchung, auf eine blofse Reaction gegen Lackmus hin, höchst voreilig für eine »neue Pflanzenbase« erklärt.

(1) J. pr. Chem. XL, 285. — (2) Chem. Soc. Mem. III, 287; Phil. Mag. [3] XXX, 409; Pharm. Centr. 1847, 689; J. pr. Chem. XLI, 208.

De Vry (1) stellte Pyroxylin aus Stärke ganz auf dieselbe Weise wie aus Baumwolle dar, was später auch Cottereau (2) gelang. Ersterer fand ferner, dafs sich gewöhnliches Pyroxylin bei 80° bis 90° in Salpetersäure löst, und von Schwefelsäure und Wasser weifs gefällt wird. Der Niederschlag durch Wasser ist bitter, löslich in Alkohol und in überschüssigem Wasser. Schwefelsäure fällt nach ihm aus einer bei 30° bis 35° bereiteten salpeters. Lösung wieder Pyroxylin, Wasser hingegen Xyloidin. Concentrirte Essigsäure löst kein Pyroxylin. Eigenschaften der Schiefsbaumwolle.

Gladstone fand die Schiefsbaumwolle unlöslich in Wasser; löslich in Schwefelsäure und Aetzkali; schwer löslich in Ammoniak, kohlens. Alkalien, Salpetersäure und Essigsäure.

Payen (3) vermuthet, dafs der Aether aus der Schiefsbaumwolle wenigstens 2 Stoffe auflöse, wogegen Ménard und Flores Domonte behaupten, sie sei in reinem Aether absolut unlöslich. Damit stimmt Gladstone überein, welcher sie in starkem Weingeist und Aether »fast unlöslich«, in Essigäther aber löslich fand.

Die Löslichkeit in Essigäther und in essigs. Methyloxyd ist bekanntlich schon früher von Richier (4) entdeckt worden. — Neuerdings ist eine Lösung von Schiefsbaumwolle, unter dem Namen von *Collodium*, von Amerika aus bekannt und für mehrere Anwendungen eingeführt worden; ihre Bereitung beruht auf folgenden Löslichkeitsverhältnissen. Nach Sourisseau (5) und Lepage (6) quillt Schiefsbaumwolle, mit käuflichem Aether zusammengebracht, nach einigen Augenblicken zu einer dicken, kleisterartigen Gallerte auf, ohne sich eigentlich zu lösen. Wenn diese durch Schütteln in mehr Aether zertheilt wird, oder besser, Collodium.

(1) Compt. rend. XXIV, 19. — (2) Compt. rend. XXIV, 205. — (3) Compt. rend. XXIV, 85. — (4) Compt. rend. XXIV, 392. — Vorschriften für die Darstellung des Collodium J. pharm. [3] XIV, 263; J. chim. méd. [3] IV, 541; J. pr. Chem. XLV, 376; Pharm. Centr. 1848, 910. — (5) J. pharm. [3] XIV, 417. — (6) J. pharm. [3] XIV, 420.

Collodium. wenn man etwas Weingeist (selbst gewöhnlichen) hinzufügt, so erhält man eine mehr oder weniger dicke, kleisterartige, halbflüssige Masse, welche das Collodium ist. Auf Glas aufgestrichen, trocknet es rasch zu einer durchsichtigen, explosibeln, durch Reibung sehr elektrisch werdenden Membran ein, die sich leicht ablöst, wenn man keine Wärme anwendet. Wird die innere Fläche eines Kolbens durch Umschwenken damit überzogen, so erhält man, wie Grüel (1) zeigte, kleine Ballons, welche mit Wasserstoff gefüllt bei weniger als 3 Zoll Durchmesser noch steigen. — Auf der Haut hängt das eintrocknende Collodium fest an, und ist dadurch, sowie durch seine starke Zusammenziehung, vortrefflich geeignet Wundränder zu vereinigen. Einen andern Vortheil bei der Behandlung von wunden Stellen gewährt es als luft- und wasserdichte Substanz, so dafs ihm eine wichtige und dauernde Anwendung in der Heilkunde gesichert scheint.

Die mit Aether dargestellte Gallerte läfst sich ohne Coagulirung mit sehr viel (besonders stärkerem) Weingeist verdünnen; man erhält, nach Umschütteln und Ruhe, eine vollkommene, filtrirbare Lösung; am Boden des Gefäfses bleibt fast immer ein Rest von Gallerte mit vielen unaufgequollenen Fasern. Die Lösung in Aetherweingeist gelingt nicht mit jeder Schiefsbaumwolle, aber um so eher, je mehr man Feuchtigkeit bei der Bereitung und Darstellung vermeidet. Getrocknete Baumwolle in ein Gemenge von Salpeter und Schwefelsäure getaucht, entspricht am besten.

Zersetzungsprodukte der explodirten Schiessbaumwolle. Jean (2) fand, dafs die Zersetzungsprodukte durch Explosion der Schiefswolle für gleiche Bereitungsweise dieselben sind und umgekehrt.

Dieselben Produkte haben auch Hecker und Schmidt studirt. Sie erhielten durch Entzündung von Schiefsbaumwolle im Toricellischen Vacuum, auf 1 Grm. Substanz berechnet und auf 0° und $0^m,76$ Druck reducirt: 1) 556 CC.), 2) 598 CC., 3) 609 CC., 4) 589 CC., im Mittel 588 CC.

(1) Pogg. Ann. LXXV, 338. — (2) Compt. rend. XXIV, 1053.

Gase. Die qualitative Analyse ergab Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickgas, Stickoxydgas, Kohlenwasserstoff und Wassser, zuweilen auch Cyan und Ammoniak; die quantitative Analyse ergab aus nicht sehr gut übereinstimmenden Ziffern folgenden Mittelwerth, welchen wir mit den von Teschemacher und Porret gefundenen Resultaten zusammenstellen : Zersetzungsprodukte der explodirten Schiefsbaumwolle.

	Hecker u. Schmidt	Teschemacher u. Porret		
Kohlensäure	20,8	12,92	27,31	Kubikzoll Engl. von 100 Grains
Kohlenoxyd	37,6	20,47	68,24	
Stickoxyd	17,2	21,94	68,24	
Stickstoff	4,0	4,11	13,65	
Cyan	—	7,58	13,65	
Kohlenwasserstoff (CH)	4,6	—	—	
Verl. u. Wasser	15,8	32,98	—	
	100,0 G. Th.	100,00 G.Th.	191,09 Kubikzoll.	

Wenn 100 Grains 191,09 Kub.-Z. engl. Gas geben, so entspricht dies 483 CC. von 1 Grm., was sehr schlecht mit den Zahlen von Hecker und Schmidt stimmt. Da aber beide nicht ausdrücklich angeben, wie sie es mit dem Wasserdampf gehalten (den Hecker und Schmidt wahrscheinlich mitbegriffen, Teschemacher und Porret wahrscheinlich nicht), so bleibt ungewifs, ob der Unterschied hiervon, oder von verschiedener Beschaffenheit des Präparats, oder von der Analyse selbst, oder von einer Verschiedenheit der Umstände bei der Verbrennung herrührt. — Man sieht jedoch, dafs die Verbrennung der Elemente bei der Oxydation der Schiefsbaumwolle eine unvollkommene ist. Sie läfst sich aber vervollständigen und somit die Wirkung vermehren, wenn man eine Substanz zusetzt, welche Sauerstoff entwickelt. Teschemacher und Porret erhielten durch Verbrennung von 1 Gew. Th. Schiefswolle mit 0,4 G. Th. chlors. Kali : 0,42 G. Th. Kohlensäure, 0,198 G. Th. Kohlenoxyd, 0,178 G. Th. Stickstoff und 0,200 G. Th. Wasser.

Auch Coathupe (1) fand, dafs die Kraft der Schiefsbaumwolle sich durch Tränken mit Sauerstoff entwickelnden Salzen vermehre, und dafs diesem Zweck das chlorsaure Kali bei weitem am meisten entspreche.

Schönbein hat inzwischen in England ein Patent für seine Erfindung auf den Namen von J. Taylor (2) genommen, und beschreibt darin die Darstellung, wie folgt: Man soll gereinigte Baumwolle in ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure von 1,45 bis 1,50 spec. Gewicht mit 3 Vol. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht eintauchen, nachdem dieses auf 10° bis 15° erkaltet ist, und durch Umrühren und Zertheilung der Baumwolle eine möglichst gleiche Tränkung bewerkstelligen. Es wird nicht angegeben, wie lange das Eintauchen dauern soll, dagegen angerathen, aus der Schiefswolle mit einem Pistill den gröfseren Theil der Säure auszudrücken und sie in diesem Zustande 1 Stunde stehen zu lassen, worauf man sie unter einem Wasserstrahl bis zum Verschwinden der sauern Reaction und endlich mit sehr schwacher Potaschenlösung auswascht. Das Trocknen geschieht bei 65°. Um die Wirksamkeit des Präparats zu erhöhen, soll man es mit einer Lösung von Salpeter in 160 Th. Wasser tränken. — Dafs der Salpeter diesem Zwecke nur wenig und nicht im Verhältnifs der gröfseren Kosten entspricht, haben bereits früher die ballistischen Versuche der Direction *des poudres et salpêtres* in Paris (3) erwiesen.

Langsame Zersetzung der Schiessbaumwolle.

Die Produkte der langsamen Zersetzung der trocknen Schiefsbaumwolle bei 100° sind von Kerckhoff und Reuter studirt worden. Sie fanden, dafs diese im Vacuum sehr langsam, aber unter anhaltendem Gewichtsverlust verläuft, welcher nach 12 Stunden 21 pC. beträgt. Setzt man die trockne Schiefsbaumwolle bei 100° feuchter Luft aus, so ist die erfolgende Zersetzung das Widerspiel der Bildung der Schiefs-

(1) Phil. Mag. [3] XXXI, 152. — (2) Repert. of patent invent., Mai 1847, 292; Dingl. pol. J. CIV, 450. — (3) Dingl. pol. J. CIII, 48.

baumwolle, indem stufenweise Wasser aufgenommen und Salpetersäure oder deren Elemente abgeschieden werden. Wir enthalten uns weiterer Mittheilungen über die dabei verbleibenden Verbindungen, bis die Untersuchung derselben beendigt sein wird.

Entzündbarkeit.

Nach Schönbein und Böttger (1) verursacht ein starker Hammerschlag auf Schiefsbaumwolle zwar einen starken Knall und Verstäubung, nicht aber eigentliche Entzündung, indem nur der getroffene Theil explodirt. Anhaltend mit zerstofsenem Glase gerieben, fand keine Entzündung statt. Sie fanden ferner, dafs sich die Schiefsbaumwolle (im Oelbad)

bei 130° gar nicht,
„ 150° erst nach Verlauf von 12 Minuten,
„ 175° „ „ „ „ 30 Secunden,
„ 200° „ „ „ „ 12 „
„ 230° augenblicklich

entzündet.

Oxland (2) schliefst aus seinen Erfahrungen über das Trocknen des Torfes, dafs Schiefsbaumwolle vor der völligen Trockne sich leichter entzünde, als wenn alle Feuchtigkeit ausgetrieben ist, und räth die Trocknung defshalb in einem Luftstrom von höchstens 27° bis 32° vorzunehmen.

Praktische Beobachtungen.

Artillerie-Lieutenant P. Weifs (3) hat die Wirkung der Schiefsbaumwolle im Verhältnifs zu der des Schiefspulvers durch Rechnung zu bestimmen gesucht. Da er dabei die oben mitgetheilte, nicht hinreichend genaue Analyse von Fehling und die Hypothese zu Grunde legt, das Schiefspulver entwickle bei seiner Verbrennung eine Temperatur von 2000°, so unterlassen wir, auf das Weitere dieser Speculation einzugehen.

Die Sprengversuche von Hall und Sohn (4) bei Erdarbeiten und zwar bei einem 28′ tiefen Einschnitt in Thon und Sandstein, auf 5 Fufs dicken Schichten angestellt,

(1) Am S. 1134 a. O. — (2) Chem. Gaz. 1847, 340. — (3) Dingl. pol. J. CIII, 370. — (4) Dingl. pol. J. CIV, 465 aus Mech. Mag.

Praktische Beobachtungen.

ergaben, dafs 1 Gew. Th. Schiefswolle 6 Gew. Th. Schiefspulver ersetzt, so dafs man jedesmal statt 6 nur 1 Loch zu bohren und zu laden hat. Der Effekt hängt übrigens viel von dem compakteren oder lockerern Zustande der Ladung ab.

Auch Combes (1) hat seine Sprengversuche in dem Gypssteinbruch von Belleville in der Nähe von Paris fortgesetzt. Auf die Beobachtung hin, dafs die Schiefswolle nicht hinreichend Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung enthält und die nach dem Sprengen mit einer Petarde von 600 gr. aus dem Spalte entweichenden Gase noch entzündet werden konnten, wendet er sich zur Wirkung der Schiefsbaumwolle mit Zusatz von sauerstoffreichen Salzen.

Eine Petarde, welche 3 Kilogr. Sprengpulver fafst, wurde mit einem Gemenge von 500 Grm. Schiefsbaumwolle und 400 Grm. chlors. Kali (die theoretisch zur vollständigen Verbrennung erforderliche Menge) geladen. Der Erfolg entsprach dem einer Petarde von 3 Kilogr. Spreng-, oder 2,5 Kilogr. Schiefspulver, oder 900 Grm. reiner Schiefsbaumwolle. Mit andern Worten, der Effekt des Gemenges steht dem einer ebenso grofsen Menge Schiefsbaumwolle gleich, und übertrifft den des Sprengpulvers um das 3,3 fache. Es traten weder Dämpfe, noch Rauch, noch entzündliche Gase auf. — Bei einem zweiten Versuch, wo man das kostspielige chlors. Kali zu ersetzen suchte, verwendete man Schiefsbaumwolle mit 80 pC. Kali- oder 70 pC. Natronsalpeter, d. h. soviel als die Theorie verlangt, und hatte nahe denselben, sonst gleichartigen Effekt.

Bonjean's (2) ballistische Versuche bewiesen, dafs Pyroxylin aus kardirter Baumwolle weder durch solches aus geleimtem, noch aus ungeleimtem Papier, noch aus Werg ersetzbar ist.

Wartmann (3) fand in seinen Versuchen die Kraft der explodirenden Schiefsbaumwolle, je nach Art der Waffe, 3 bis 9 mal gröfser als die des Schiefspulvers.

(1) Compt. rend. XXVI, 61; Dingl. pol. J. CVIII, 141. — (2) Compt. rend. XXIV, 190. — (3) Arch. ph. nat. IV, 198.

Wir bedauern, von den wichtigsten praktischen Versuchen über diesen Gegenstand — von denen nämlich, welche die vom ehemaligen Bundestag niedergesetzte Commission in Mainz angestellt hat — nicht berichten zu können, weil diese vor ihrer gänzlichen Vollendung durch die Märzereignisse unterbrochen und bis jetzt nicht bekannt gemacht wurden. Wenn wir anders richtig belehrt sind, so sind diese — nachdem man die Schwierigkeit überwunden hatte, Patronen zu machen, die jedesmal eine gleichmäfsige Ladung von geeigneter Compression repräsentiren — durchaus zu Gunsten für die Schiefsbaumwolle ausgefallen und auf alle Arten Schufswaffen ausgedehnt worden. **Praktische Beobachtungen.**

Bonjean (1) schlug vor — um Verwechslungen vorzubeugen — die Schiefsbaumwolle mit Sandelholzauszug (als letztes Waschwasser) rosa zu färben. Ein Zusatz von etwas Alaun soll die Farbe und zugleich die Wirksamkeit erhöhen.

Unter den zahlreichen Produkten der Einwirkung der Salpeter-Schwefelsäure auf der Cellulose ähnliche, organische Substanzen ist noch der *Knall-Mannit* von technischem Interesse. Flores Domonte und Ménard (2) erhielten bei der Analyse desselben 17,3 bis 17,1 pC. Kohlenstoff, 1,8 bis 1,9 pC. Wasserstoff und 17,5 bis 17,0 Stickstoff, woraus sie die Formel $C_{12}H_{18}O_7 + 5NO_5$ berechnen. Der Knall-Mannit kann krystallisirt erhalten werden. Stufenweise erhitzt, schmilzt dies Präparat und zersetzt sich dann, aber ohne Knall. Es explodirt dagegen leicht, und ohne Rückstand zu lassen, durch einen Schlag mit dem Hammer mit derselben Heftigkeit wie Knallquecksilber, und soll dieses in der Fabrikation von Zündhütchen, als wohlfeileres und ebenso wirksames Material, ersetzen können. Sobrero (3) hat darüber im Kleinen sehr gelungene Versuche angestellt, und hebt dabei hervor, dafs **Knall-Mannit.**

(1) Compt. rend. XXIV, 22. — (2) Compt. rend. XXIV, 89. 390; J. Pharm. [3] XII, 159; Pharm. Centr. 1847, 892. — (3) Compt. rend. XXV, 122; Dingl. pol. J. CV, 387.

Knall-Mannit. das neue Knallpräparat viel weniger gefährlich zu bereiten ist, als das bisherige.

Demselben Chemiker gelang es, ähnliche Knallpräparate aus Dextrin, Glycerin und Rohrzucker darzustellen (1).

Rohrzucker mit Salpeterschwefelsäure bei + 2° behandelt, verwandelt sich nach Schönbein (2) ohne Gasentwicklung in eine klebrige, unlösliche Masse, welche mit Wasser gewaschen und getrocknet in der Kälte fest und brüchig, etwas erwärmt weich und knetbar, in der Siedhitze halbflüssig ist. Weiter erhitzt entwickelt sie rothe Dämpfe und verpufft ohne Rückstand. Sie ist geschmack-, geruch- und farblos, durchsichtig und verhält sich gegen Lösungsmittel wie ein Harz.

L. Thompson (3) empfahl den Knallzucker für die Feuerwerkerei zu verschiedenen Sätzen.

Svanberg (4) fand dasselbe wie Schönbein, und stellte eine analoge Verbindung aus Gummi arabicum in weifsen Flocken dar, welche von Xyloidin und dem Knallzucker verschieden ist.

(1) Compt. rend. XXIV, 246. — (2) Pogg. Ann. LXX, 167; Phil. Mag. [3] XXXI, 7; Arch. ph. nat. IV, 20; im Ausz. Pharm. Centr. 1847, 505. — (3) Pharm. J. Trans. VIII, 166; J. pharm. [3] XIII, 103. — (4) Berzelius' Jahresber. XXVII, 389; Pharm. Centr. 1848, 702.

Mineralogie.

Scheerer hat in mehreren Fortsetzungen seiner früheren Abhandlungen über polymere Isomorphie (1) die Reihe der gemäfs seiner Hypothese berechneten Mineralformeln vervollständigt und dieselben zuletzt in einer Uebersicht zusammengestellt (2). Gegen seine Hypothese, nach welcher bekanntlich 1 Aequivalent Magnesia oder der mit dieser isomorphen Basen durch 3 Aeq. Wasser, und 1 Aeq. Kupferoxyd durch 2 Aeq. Wasser isomorph ersetzbar sind, haben Haidinger (3), Naumann (4), (dieser auch schon früher (5), Blum (6), Rammelsberg (7) und Bischof (8) gewichtige Einreden vorgebracht. Alle halten übereinstimmend den Aspasiolith und Serpentin, die Hauptstützen von Scheerer's Hypothese, nicht für ursprünglich wasserhaltig

Allgemeines. Polymere Isomorphie.

(1) Oefversigt af K. V. Acad. Förh. III, 26 und IV, 69; Berzelius' Jahresber. XXVI, 54. 329 und XXVII, 228; Pogg. Ann. LXVIII, 319; Jahrb. Miner. 1846, 798. — (2) Pogg. Ann. LXX, 411. 545; LXXI, 285. 445. — (3) Berichte über die Mittheilungen von Freunden der Naturwissenschaften in Wien, herausgegeben von Haidinger, II, 50; naturwissenschaftliche Abhandlungen, herausgegeben von Haidinger, I, 79; Pogg. Ann. LXXI, 266. — (4) J. pr. Chem. XL, 1. — (5) J. pr. Chem. XXXIX, 196. — (6) Blum's Pseudomorphosen, Nachtrag, 57. — (7) Rammelsberg's Handwörterb. 3. Suppl. 7. 20. 109; N. Jen. Lit.-Zeitung 1848, 1214. — (8) Bischof's Lehrb. der chem. und phys. Geologie, II, 253. 279. 384.

Polymere Isomorphie

und für isomorph mit Cordierit und Chrysolith, sondern für pseudomorph aus letzteren gebildet. Insbesondere suchte Naumann zu zeigen, dafs der Aspasiolith in demselben Verhältnisse zum Cordierit stehe, wie Fahlunit, Praseolith, Chlorophyllit, Bonsdorffit und Esmarkit, welche bei ihrer zuerst durch Shepard (1) und Dana (2) angenommenen und später durch Haidinger (3) nachgewiesenen pseudomorphen Entstehung aus Cordierit für das dabei aufgenommene Wasser keinen Verlust an Magnesia erlitten (vergl. Chlorophyllit). Aufserdem suchte Naumann zu zeigen, dafs nach Scheerer's Analyse des Aspasioliths eben so gut 4, ja selbst 5 Aeq. Wasser als isormorphe Vertreter von 1 Aeq. Magnesia angenommen werden könnten. Rammelsberg folgert aus der Berechnung von 13 der zuverlässigsten Analysen von reinen, nicht kohlensäurehaltigen Serpentinen, dafs auch hier keine Vertretung von MgO durch HO anzunehmen sei. Haidinger hebt besonders den gänzlich amorphen Zustand des Aspasioliths hervor, während doch als isomorph zu vergleichende Mineralien beide krystallinisch sein müfsten. — Auf diese und andere Einwürfe stellt Scheerer in einer scharfsinnigen Entgegnung (4) zunächst die Richtigkeit von Naumann's Berechnung seiner Analyse des Aspasioliths, als von einem unsicheren Ausgangspunkt (dem Sauerstoff der Thonerde) ausgehend, in Abrede, und sucht die von Naumann bezweifelte genaue Uebereinstimmung der Krystallformen des Serpentins von Snarum und des Chrysoliths näher nachzuweisen. Serpentin und Aspasiolith sollen allerdings krystallinisch sein, obgleich es damit eine eigene Bewandtnifs habe. Die Ursprünglichkeit des Wassers in beiden wird wiederholt behauptet, und er hält jetzt auch den Wassergehalt des Basalts gleich dem der Urgebirge für ursprünglich,

(1) Shepard, Treatise on Mineralogy, 2. Edit.; Sill. Am. J. [2] III, 266. — (2) Dana, Syst. of Min., 2. Edit. — (3) Pogg. Ann. LXVII, 441. — (4) J. pr. Chem. XLIII, 10; Pogg. Ann. LXXIII, 155.

resp. die darin eingeschlossenen Zeolithe für mit Basalt gleichzeitig gebildet.

Bekanntlich nahm Hermann auf Grund seiner Analysen der Turmaline an, dafs es deren bei ganz gleicher Krystallform von 3 verschiedenen Grundmischungen gebe: Schörl, Achroit und Rubellit (1). Er hat dieses Verhältnifs, das er Heteromerie nannte, jetzt auch an einer Reihe anderer Mineralien nachzuweisen gesucht (2). Hierher gehören u. a. die Augite, Hornblenden, Epidote (vergl. diese), die monoklinometrischen und die triklinometrischen Feldspathe, sowie die von Scheerer als polymer-isomorph aufgeführten Mineralien. Es erklärt sich die abweichende Zusammensetzung, welche die Glieder dieser und anderer Mineralgruppen bei gleicher Krystallform, unabhängig von Isomorphie, öfters zeigen, daraus, dafs sie zwei oder mehr heteromere Glieder frei oder zusammen krystallisirt enthalten. Seiner Ansicht nach können überhaupt alle Körper von gleicher Krystallform — die Natur, Anzahl und Gruppirung ihrer Atome mag noch so verschieden seyn (NaO, NO_5; CaO, CO_2) — nach Art isomorpher Körper zusammenkrystallisiren, wenn sie nur den erforderlichen Grad von Molekular-Anziehung zu einander haben. Darin, dafs letzteres selten der Fall ist, liegt der Grund, dafs heteromere Verbindungen minder häufig als isomorphe in der Natur vorkommen und bisher nicht künstlich dargestellt wurden. Sie entstanden am häufigsten bei der Ausscheidung aus glühendbreiartigen Massen, wobei die Krystalle gezwungen wurden, in Ermangelung normaler Moleküle isomorphe oder heteromere Moleküle aufzunehmen.

Heteromerie.

Rammelsberg (3) hat die von Hermann aufgeführten Fälle von Heteromerie näher beleuchtet, und findet dieselben theils auf unsichere Analysen gegründet, theils genügend aus der Gleichheit oder Proportionalität der

(1) J. pr. Chem. XXXV, 232; Rammelsb. Handwörterb. 2. Suppl. 164. — (2) J. pr. Chem. XLIII, 35; im Ausz. Jahrb. Miner. 1848, 816. — (3) N. Jen. Lit.-Ztg. 1848, 1214.

Atomvolume erklärbar, und darum die Annahme einer neuen Hypothese unnöthig.

Begriff der Mineralspecies.

Kobell und Fuchs haben die Frage besprochen, in wie weit den isomorphen Bestandtheilen bei Aufstellung der Mineralspecies Einflufs zu gestatten sei. Kobell (1) betrachtet als wahre Species die sogenannten Grenzglieder und Mittelglieder. Erstere sind die »Verbindungen von relativ gleicher Zusammensetzung und Krystallisation, wenn sie mit *einer* Basis vorkommen (CaO, CO_2; MgO, CO_2), oder, im Falle sie aus zwei Verbindungen verschiedener Art bestehen, in jeder von diesen nur *eine* Basis vorkommt« ($3 FeO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$; $3 CaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$). Eine Reihe Grenzglieder bilden das eigentliche mineralogische Genus, oder mit Fuchs die oryktognostische Formation. — Mittelglieder sind die Verbindungen der Grenzglieder zu gleichen Aequivalenten. Sie zeichnen sich durch constante Charactere (Verbreitung, Spaltungswinkel, chemische Eigenschaften u. a.) aus. Auch Verbindungen von der Form $2A + 3B$; $3B + 2C$ u. a., sowie Verbindungen der Mittelglieder untereinander: Zwischenglieder, scheinen vorzukommen und als Species brauchbar. — Bei der Beurtheilung eines Minerals werden aus dessen Analyse zunächst die Grenzglieder A, B u. s. w., aus diesen die Mittelglieder $A + B$ u. s. w. berechnet. Bleibt ein Ueberschufs, so wird das Mineral der überwiegenden Species, als mit A, B oder $A + B$ gemengte Varietät zugetheilt, und die Beimengung in der Formel mittelst kleiner Buchstaben angegeben, z. B. Granat von Ohlápian($3 MgO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$) + ($3 FeO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$) mit einem Ueberschufs von Thoneisengranat = $3 (MgO, FeO, fe\,o), SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$.

Fuchs (2) will nur die Grenzglieder als Species gelten lassen, denn mit der Annahme von Mittel- und Zwischengliedern würden Uebergänge von einer Species zur andern zugelassen und damit der oberste Grundsatz einer jeden

(1) J. pr. Chem. XLIV, 99. — (2) J. pr. Chem. XLV, 1.

naturhistorischen Doktrin verletzt, »dafs jede Species ein völlig abgeschlossenes Ganze bilde«. Die Mittel- und Zwischenglieder betrachtet er als zusammenkrystallisirte Species, wobei die integrirenden Moleküle durch die Krystallisationskraft gezwungen wurden, sich gleichmäfsig zu vertheilen und parallel aneinander zu legen. Ein Vikariren der Bestandtheile in dem seither genommenen, leider zum Theil von ihm selbst verschuldeten, Sinn kann er durchaus nicht gestatten. Anders aber bei den Formationen, die er nun definirt *»als den Inbegriff von Spezien, welche gleichmäfsige chemische Constitution und gleiche oder im Wesentlichen gleiche Krystallisation haben, und sich in allen Verhältnissen ohne wesentliche Veränderung der Krystallisation mischen können«*, und wobei die früher in Bezug auf die Species vikarirend genannten Bestandtheile jetzt in Bezug auf die Formation alternirend zu nennen sind.

Mineralsystem von Naumann.

Naumann (1) verwahrte sich gegen die ihm von Berzelius (2) irriger Weise unterlegte Absicht, als habe er mit seinem sogenannten gemischten System ein neues Mineralsystem aufstellen wollen. Ein den strengsten Anforderungen der Wissenschaft entsprechendes, methodisch gegliedertes, natürliches System könne nach seiner Ueberzeugung vor weiterer Ergründung des Causalzusammenhanges zwischen den physischen und chemischen Eigenschaften gar nicht geliefert werden, und defshalb habe er absichtlich die Ausdrücke »reihenförmige Zusammenstellung, oder übersichtliche Gruppirung der Mineralspecies« gebraucht. Mit dem Ausdruck »gemischtes System« sollte nur gesagt werden, dafs die Aehnlichkeit in den physischen und chemischen Eigenschaften *zugleich* gesucht werden müsse; nicht aber seien damit zweierlei Classificationsprinzipien, sondern nur *eines, das der allgemeinen naturhistorischen Aehnlichkeit*, aufgestellt worden.

(1) J. pr. Chem. XL, 321. — (2) Berzelius' Jahresber. XXVI, 294.

Neuestes Mineralsystem von Berzelius.

Rammelsberg (1) hat ein rein chemisches Mineralsystem nach den Principien ausgearbeitet, welche Berzelius bei Beurtheilung des Naumann'schen gemischten Systems aufstellte. Es würde hier zu weit führen, dieser mit vielen schätzbaren Anmerkungen begleiteten Ausführung in's Einzelne zu folgen, welche vom Verfasser bescheiden als ein blofser Versuch bezeichnet wird.

Metalloide. Diamant.

In den Goldwäschen von Twitty's Grube in der Itakolumit-Region in Rutherford-County in Nord-Carolina ward ein durchsichtiger, 4,12 Gran schwerer Diamant gefunden und befindet sich im Besitz des Herrn Shepard, welcher das Vorkommen von Diamanten dorten aus dem von ihm entdeckten Vorkommen des Itakolumits im Voraus vermuthet hatte (2).

Hinsichtlich des Verhaltens des Diamants in hoher Temperatur vergl. S. 333.

Metalle. Platin.

Gediegenes Platin ist in Nordamerika unter Waschgold aus dem Bergwerk des Herrn Erwin in Rutherford-County gefunden worden. Ch. U. Shepard (3) erhielt ein kleines nierenförmiges Korn von 2,541 Grains (spec. Gewicht = 18) von dort. — Auch im goldhaltigen Sande von Ohlápian in Ungarn soll nach Molnár Platin neben nickelhaltigem gediegenem Eisen vorkommen (4). Kopetzky und Patera fanden aber bei näherer Prüfung das Platin nicht (5), und das Eisen enthält nach ihnen kein Nickel, wefshalb sie glauben, dafs es von den Geräthschaften der Arbeiter herrühre. Bei Wiederholung seiner Versuche zog jedoch Molnár (6) 34 Gran kleine Magneteisenkrystalle aus, auf welchen Platin safs und wovon er Platinsalmiak darstellte. Auch seine Angabe bezüglich des Eisens wiederholt derselbe.

(1) Berzelius' neues chem. Mineralsystem, herausgeg. von Rammelsberg, Nürnberg 1847; Pogg. Ann. LXXI, 477. — (2) Sill. Am. J. [2] II, 253; im Ausz. Pogg. Ann. LXX, 544. — (3) Sill. Am. J. [2] IV, 280; im Ausz. J. pr. Chem. XLV, 454. — (4) Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) III, 412. — (5) Haidinger's Berichte III, 439. — (6) Haidinger's Berichte III, 475.

Gediegenes Gold ist in Gabbro eingesprengt von Professor Ulrich aus Zürich im August 1847 auf der Höhe des Saasgrates (11,000 Schuhe über der Meeresfläche) zwischen dem Saas- und Zermatthale gefunden worden (1). — Bezüglich des durch die Tagesblätter allbekannt gewordenen und als fabelhaft reich geschilderten Vorkommens von Gold in Californien sind in wissenschaftlichen Zeitschriften noch keine Nachrichten erschienen. Eine Probe von Peabody an die *École des mines* in Paris geschenkten Waschgoldes aus Californien bestand aus kleinen schön goldgelben Blättchen und einem rundlichen Korn von 0,628 Grm. Gewicht. Den Blättchen waren kleine, durch den Magnet ausziehbare Körnchen Titaneisen? beigemengt. — Die Blättchen enthielten in 100 Th. 90,70 Au, 8,80 Ag und 0,38 Fe (2). — In Rufsland betrug die Ausbeute an Waschgold im Jahr 1847 1780,943 Pud = 29835 Kilogr.; nämlich vom Ural 324,628 Pud, von Nertschinsk 25 Pud, von Ost- und West-Sibirien 1431,315 Pud. Die Ausbeute an Gold vom Altai und den Silberminen von Nertschinsk betrug 45 Pud (3). Gold.

Schneider (4) untersuchte in Marchand's Laboratorium ein Goldamalgam, welches in Platinerz von Columbia in erbsengrofsen, leicht zerdrückbaren Kugeln eingewachsen war. Es bestand aus 57,40 pC. Hg; 38,39 Au; 5,0 Ag = $Hg_{12} \left.\begin{matrix}Au\\Ag\end{matrix}\right\}_5$. Goldamalgam.

Unter Waschgold aus dem Bergwerk des Herrn Erwin, Rutherford-county in Nordamerika, fand Willis kleine Körner von der Farbe des Palladiums, welche sich bei der qualitativen Prüfung durch C. U. Shepard (5) als Wismuthgold mit etwas anhängendem Quecksilber erwiesen. Spec. G. = 12,4 bis 12,9, Härte = 2,5 bis 3; hämmerbar, zuletzt brüchig. Struktur? (Bruch) hakig. V. d. Löthrohr leicht zur Kugel schmelzbar, beim Erkalten krystallisirend. Beim Abtreiben v. d. L. Wismuthgold.

(1) Jahrb. Miner. 1848, 522. — (2) Ann. des mines [4] XIV, 105. (3) Ermann's Archiv für wissenschaftl. Kunde von Rufsland, 1848. — (4) J. pr. Chem. XLIII, 317. — (5) Sill. Am. J. [2] IV, 280.

bildet sich weifser Rauch, gelber Beschlag und ein Goldkorn von etwa der halben Gröfse der Probe. Shepard hielt die Legirung für ein Hüttenprodukt; Gibbon und Clingman halten sie aber für natürlich, da in den südlichen Staaten von Nordamerika öfters Wismuth gefunden worden sei.

Kupfer. Forrest Shepherd berichtet von einem in seinem Besitze befindlichen grofsen Geschiebe gediegenen Kupfers(1), welches im Juli 1845 dicht an der Südküste des Oberen Sees unweit des Elmflüfschens gefunden wurde. Es ist 3½ Fufs lang, 2½ Fufs breit und 7 bis 8 Zoll dick, 1625 Pfund schwer, und zeigt an der Oberfläche Pünktchen gediegenen Silbers und in Höhlungen Bröckchen von Syenit und Sandstein. Es stammt wahrscheinlich von einer 8 bis 9 Meilen südwärts befindlichen Kuppe geschichteten Grünsteins, worin man gediegenes Kupfer, gleichfalls mit Silberpunkten besetzt, gefunden. Schon früher fand man am Oberen See ein 2200 Pfd. schweres Geschiebe gediegenen Kupfers (2).

Rhodius (3) erklärte den Bildungsprocefs des schönen gediegenen Kupfers, welches sich in papierdünnen Blättchen im zersetzten Basalt bei Rheinbreitbach findet. Das Buntkupfererz und Kupferglaserz eines den Basalt durchsetzenden Quarzganges lieferten bei der Verwitterung Kupfervitriol, dessen Lösung den Basalt durchsickernd durch den Kalk-, Magnesia- und Alkaligehalt des letzteren zersetzt wurde, während die organische Materie der Tagewasser das abgeschiedene Kupferoxyd reducirte. — Der Basalt verlor dabei seinen ganzen Kalk- und Alkaligehalt, sowie der Olivin des Basalts die Hälfte seiner Magnesia und seines Eisenoxyduls. Kalk und Magnesia fanden sich in den Grubenwassern als schwefels. Salze wieder.

Telluride. Blättertellur. Nach Jackson (4) findet sich das bisher so seltene Blättertellur in beträchtlicher Quantität auf einem neu entdekten goldführenden Gang in Glimmerschiefer zu Whitehall bei Frie-

(1) Sill. Am. J. [2] IV, 115. — (2) Sill. Am. J. [2] III, 2. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 212. — (4) Sill. Am. J. [2] VI, 188.

drichsburg in Virginien. Es ward, bis es Jackson in die Hände kam, für Molybdänglanz gehalten und weggeworfen.

Den Tetradymit von Schubkau fand Hruschauer (1) übereinstimmend mit den Analysen von Berzelius und Wehrle zusammengesetzt aus: Tetradymit.

Bi	Te	S	Summe
59,2	35,8	4,6	99,6

Sartorius (2) analysirte unter Genth's Leitung einen durch hohen Nickelgehalt ausgezeichneten Speiskobalt von Richelsdorf (zollgrofse Krystalle von ∞O∞ . O . ∞O). Nach Abzug von 0,94 pC. S und 0,82 Fe, welche als beigemengter Schwefelkies betrachtet wurden, gab die Analyse: Arsenide. Speiskobalt.

Ni	Co	Fe	As	Summe
14,06	9,17	1,42	73,53	98,18

Schnabel (3) analysirte den aus mikroskopisch kleinen, aber deutlichen Krystallen bestehenden Kobaltschliech von der Grube Philippshoffnung bei Siegen (I); Hubert (4) den derben Kobaltglanz von Orawitcza in Oberungarn (II), und Patera eine faserige Varietät von demselben Fundorte (III). Die beiden letzteren enthalten Gold und gediegenes Wismuth eingesprengt; das Wismuth, bis zu 18 pC. betragend, kann abgesaigert werden. — Alle entsprechen der bekannten Berzelius'schen Formel: $Co\,As + (Co\,Fe)\,S_2$: Kobaltglanz.

	Co	Fe	As	S	Summe
I.	29,77	6,38	44,75	19,10	100,0
II.	30,37	5,75	44,13	19,75	100,0
III.	32,02	4,56	43,63	19,79	100,0
Rechnung	35,54	„	45,18	19,28	100,0

Löwe (5) analysirte krystallisirten Arsenik-Nickelglanz Nickelglanz.

(1) Bericht über die 21. Versammlung deutscher Naturforscher, 195; J. pr. Chem. XLV, 456. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 278. — (3) Osterprogramm 1847 der Realschule zu Siegen; Pogg. Ann. LXXI, 516; Rammelsberg's Handwörterb. 3. Suppl. 65. — (4) Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) III, 389. — (5) Haidinger's Berichte II, 82; Haidinger's Abhandl. I, 343.

Nickelglanz. von Schladming in Steiermark (I) und eine derbe Varietät von Prakendorf in Oberungarn (II).

	Ni	Fe	As	S	Summe
I.	26,14	9,55	49,83	14,13	99,65
II.	28,75	8,90	46,10	16,25	100,00

Aus der ersten dieser Analysen, schon durch Rammelsberg nach einer Privatmittheilung Löwe's bekannt (1), leitet Löwe die Formel Fe S_2, Ni S + 2 Ni As ab und betrachtet das Mineral als eine neue Species (Gersdorffit). Rammelsberg (2) wendet gegen diese Formel mit Recht ein, dafs sie 2 isomorphe Metalle auf 2 verschiedenen Schwefelungsstufen enthält, des binären Gegensatzes entbehrt und überdiefs nicht der procentischen Zusammensetzung entspricht. Er zeigt (3), dafs sowohl obige, als auch Kobell's Analysen einen Ueberschufs von Ni und As (annähernd = Ni_2 As) ergeben, wenn man die von Berzelius angenommene Zusammensetzung damit vergleicht, und hält es darum für nicht ganz unwahrscheinlich, dafs manchen Nickelglanzen die gewifs regulär krystallisirende Verbindung Ni_2 As isomorph beigemengt sei.

Sulfuride. Wismuthglanz. Derber Wismuthglanz von Orawitza in Ober-Ungarn enthält nach Hubert's (4) Analyse:

S	Bi	Cu	Pb	Fe	Au	Summe
19,46	74,55	3,13	2,26	0,40	0,53	100,35

Nach Abzug von 1,59 S zur Bildung von beigemengtem Bleiglanz, Kupferglanz und Eisenkies giebt er 80,73 Bi und 19,26 S, = Bi S_3.

Magnetkies. G. Rose (5) hat gezeigt, dafs der Magnetkies nicht Fe S sein kann, sondern mit Berzelius als eine Verbindung von FeS mit $Fe_2 S_3$ betrachtet werden mufs. Es hinterläfst, wie Stromeyer zuerst zeigte, aller Magnetkies bei der Lösung in Salzsäure einen Ueberschufs von S, der

(1) Rammelsberg's Handwörterb. 2. Suppl. 102. — (2) Rammelsb. Handwörterb. 3. Suppl. 89. — (3) N. Jen. Allg. Lit.-Ztg. 1848, 854. — (4) Oestr. Blätter für Literatur, 1847, 1133; Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) III, 401. — (5) Pogg. Ann. LXXIV, 219.

weder frei, noch in Form von Schwefelkies darin gewesen sein kann, da reiner Magnetkies von letzterem nichts bei der Lösung hinterläfst und Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel auszieht. Rammelsberg (1) führt als Bestätigung dafür an, dafs Magnetkies beim Glühen in Wasserstoff eben so viel S abgiebt, als derselbe bei der Lösung in ClH hinterläfst. Der Magnetkies ist stets magnetisch; sorgfältig dargestelltes künstliches FeS aber nicht. Das spec. Gew. des Magnetkieses ist weit niedriger, als das des Schwefelkieses, während es umgekehrt sein müfste. Die Aehnlichkeit der Krystallform mit einigen Einfach-Schwefel- und -Antimonmetallen, auf welche hin Breithaupt die Zusammensetzung FeS annahm, ist kein genügender Grund, da auch Körper von ungleicher atomistischer Zusammensetzung Gleichheit der Form haben. — Rose hält die Formel 5 FeS + $Fe_2 S_3$ für die allein richtige. Die Abweichungen der Analysen von reinem Magnetkies sind nicht bedeutend genug zur Annahme zweier andern Species (FeS + $Fe_2 S_3$ und 9 FeS + $Fe_2 S_3$), und es rühren die kleinen Abweichungen der Analysen von zwischen den Zusammensetzungsflächen befindlichem Eisenoxyd her. Magnetkies.

Haidinger (2) hat ein neues zu den Blenden gehöriges Mineral beschrieben und Hauerit genannt, welches durch Adler zu Kalinga unweit Neusohl in Ungarn entdeckt worden ist, wo es in schönen, zum Theil sehr grofsen Krystallen des tesseralen Systems, oder in kugelförmigen Gruppen mit radialstänglichem Gefüge, ähnlich manchem Schwefelkies, in Thon, Gyps oder Schwefel eingewachsen vorkommt. Sehr vollkommen spaltbar nach $\infty O \infty$, H. = 4, sp. G. = 3,463 (Hauer). Röthlichbraun bis bräunlichschwarz mit bräunlichrothem Strich. In dünnen Splittern durchsichtig, mit bräunlichrother Farbe. Unvollkommen metallglänzend bis metallähnlich diamantglänzend. Hauerit.

(1) N. Jen. Lit.-Ztg. 1848, 851. — (2) Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) II, 2; Haidinger's Abhandl. I, 101.

Hauerit. — Im Kolben giebt es Schwefel und hinterläfst berggrünes Schwefelmangan, MnS; vor dem Löthrohr auf Kohle Schwefelflamme; mit Phosphorsalz, nach Entfernung alles Schwefels, Manganreaktion.

Zusammensetzung nach der Analyse von Patera (1):

	berechnet	gefunden			
Mn	46,28	42,97	=	45,198	Nach Abzug der Kieselerde und des Eisens als Schwefelkies.
2 S	53,72	53,64		54,802	
Fe	„	1,30		„	
SiO_3	„	1,20		„	

Zinnober. Ein neues höchst ergiebiges Zinnoberbergwerk ist in Ober-Californien eröffnet worden. Lyman (2), der dasselbe besuchte, schreibt darüber d. d. 24. Mai 1848: Neu-Almaden liegt zwischen San Francisco und Monterey, nahe bei der Küste, 1200 Fufs über der Ebene, auf einem Rücken der Sierra Azul, welche aus einem grünlichem Talkgestein besteht. Der Zinnober findet sich nesterweise in einer 42 Schuhe mächtigen Schicht gelblicher Erde. Das Vorkommen war den Eingebornen seit undenklicher Zeit als Grube der rothen Erde bekannt, wovon sie zum Bemalen ihrer Körper holten. Während Lyman's Anwesenheit gewann man täglich aus 1600 Pfund Zinnober in nothdürftigen Destillationsapparaten 2- bis 300 Pfund Quecksilber; in den letzten 3 Wochen im Ganzen etwa 10,000 Pfund. Der Zinnober wird aufserdem noch an 15 bis 20 andern Stellen im Umkreis weniger Meilen gefunden.

Nadelerz. Chapman (3) hat Nadelerz von Ekatherinenburg in Sibirien analysirt. Dünne prismatische Krystalle, auf Quarz sitzend und von Malachit begleitet. Härte = 2,0 bis 2,5. Spec. Gewicht = 6,1.

	S	Bi	Pb	Cu	Summe
I.	18,89	28,04	40,43	12,64	100,00
II.	16,56	36,73	35,77	10,94	100,00

Chapman leitet aus seinen Zahlen die bekannte, der des Bournonits correspondirende Formel : 3 Cu_2 S, Bi S_3

(1) Haidinger's Abhandl. (vergl. S. 1147) I, 107; Haiding. Berichte II, 18; im Ausz. Pogg. Ann. LXX, 148. — (2) Sill. Am. J. [2] VI, 270. — (3) Chem. Gaz. 1847, 337.

+ 2 (3 PbS, BiS_3) ab, welche aber die unter II) berechneten Procente verlangt. Zwar stehen S, Pb und Cu im richtigen Verhältnifs; von Bi ward aber ⅓ zu wenig erhalten. Eine Correction ist nicht erlaubt, weil Chapman sonst einen Ueberschufs von 12,8 pC. erhalten haben müfste; eine andere Formel, welche Wahrscheinlichkeit für sich hätte, läfst sich aber auch nicht berechnen.

Jamesonit von einem neuen Fundort zu Arany-Idka in Ober-Ungarn ward von Löwe (1) analysirt. Spec. Gewicht 5,601. Vor dem Löthrohr auf Kohle leicht schmelzbar, unter Beschlag von Bleioxyd und antimoniger Säure. Jamesonit.

S	Sb	Pb	Cu	Ag	Fe	Zn	Bi	Gangart	Summe
18,069	32,168	39,668	1,729	1,440	2,909	0,389	0,214	2,815	99,351

Löwe berechnet daraus die Formel 2 (Pb S, Sb S_3) + Pb S, welcher in der That die für S, Sb und Pb gefundenen Zahlen ganz gut entsprechen; es bleibt aber dann gar kein S für die andern Metalle übrig, welche davon 4,188 pC. verlangen.

Nach einer von Poselger (2) in Rammelsberg's Laboratorium ausgeführten Analyse hat ein von Zincken auf der Antimongrube bei Wolfsberg gefundenes derbes Mineral von 5,6788 spec. Gewicht die Zusammensetzung des Federerzes. Federerz.

Pb	Sb	S	Summe
48,48	32,98	20,32	101,78

Pettko (3) analysirte Berthierit von Arany-Jdka in Ober-Ungarn. Spec. Gewicht = 4,043. In Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und ohne Abscheidung von Schwefel löslich. — Zusammensetzung die des gleichen Minerals von Anglar nach Berthier's Analyse: Berthierit.

FeS + SbS_3	S	Sb	Fe	
gefunden	29,270	57,882	12,848	100,0
berechnet	28,95	58,38	12,67	100,0

(1) Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) I, 62. — (2) Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 44. — (3) Haidinger's Berichte, I, 62.

Fahlerz. Volger (1) sucht zu beweisen, dafs die bekannten schönen Ueberzüge von Kupferkies auf Schwarzgiltigerz vom Rosenhöferzug bei Clausthal nicht blofse Inkrustationen, sondern Pseudomorphosen nach Fahlerz seien.

Sachsenheim (2) beobachtete an Fahlerz vom Harz das seither nicht bekannte Hexakisoctaëder $\frac{3}{2}$ O $\frac{3}{2}$ untergeordnet in Combination.

Wasserfreie Oxyde. Rothzinkerz. Whitney (3) analysirte grobkörniges, in Franklinit eingesprengtes Rothzinkerz von der Franklinhütte (I), und grofsblättriges, von blättrigem Magneteisen begleitetes von Sterling (II).

	ZnO	Mn_2O_3	Unzersetzt	Glühverlust	Summe
I.	94,45	Spuren	4,49	1,09	100,03
II.	96,19	3,70	0,10	„	99,99

Es ist hierdurch entschieden, dafs der von Berthier und Bruce gefundene gröfsere Mangangehalt unwesentlich ist. Das Pulver des Rothzinkerzes von der Franklinhütte soll sich nach dem Glühen mit tiefrother Farbe in Schwefelsäure lösen.

Mennige. Noeggerath (4) erhielt vom Dombaumeister Zwirner ein Stück Blei, womit eiserne Klammern am Dom zu Cöln eingegossen waren, und welches sich unter dem lang andauernden Einflufs der Atmosphäre mit einer dünnen Schicht Mennige bedeckt hatte, am stärksten an den Berührungsstellen mit dem Gestein (Trachyt vom Drachenfels).

Uranpecherz. Hinsichtlich des Uranpecherzes vergl. S. 1167.

Arkansit. Shepard (5) hat seine frühere (6) Beschreibung des von Powell zu Magnet-Cove in Nordamerika entdeckten Arkansits vervollständigt. Die kleinen undeutlich spiegelnden Krystalle sind Combinationen eines rhombischen Octaëders mit $\infty\bar{P}x$. $\infty\bar{P}\infty$ und $x\breve{P}\infty$, ersteres Prisma mit Winkeln von 101° bis 101° 15′, letzteres von 123°. Spec. Gew.

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 25. — (2) Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) IV, 431. — (3) Pogg. Ann. LXXI, 169. — (4) Jahrb. Miner. 1847, 1. Heft. — (5) Sill. Am. J. [2] IV, 279. — (6) Sill. Am. J. [2] II, 250.

= 3,854. Shepard hatte früher Titansäure und Yttererde als Bestandtheile des Arkansits angegeben. Nach wiederholter qualitativer Prüfung soll die Säure Niobsäure sein. (Nach neueren Untersuchungen, deren Mittheilung dem Jahresbericht für 1849 vorbehalten bleiben mufs, ist der Arkansit eine Varietät des Brookits.)

Riegel (1) untersuchte schön krystallisirten Braunstein von Krettnich: Pyrolusit.

	MnO, Mn_2O_3	O	CuO	Fe_2O_3	HO	Unlöslich	Summe
I.	84,40	11,50	Spur	0,54	1,10	2,06	99,60
II.	86,00	11,65	Spur	0,40	1,40	0,71	100,16

Nach Völcker (2) enthält der Braunstein häufig Kobalt. Dieses, sowie auch Nickel, hatte Gregory schon früher darin nachgewiesen (3).

Rhodius (4) analysirte schlackiges Magneteisen aus dem Basalt vom Virneberg bei Rheinbreitbach (Sp. G. = 5,1), und fand es zusammengesetzt wie das von Unkel nach Rammelsberg's Analyse (5): Titaneisen.

Fe	O	TiO_2	Summe
65,87	24,50	9,63	100,00

Nimmt man mit Rose und Scheerer das Titan als Oxyd an, so berechnet sich aus vorstehenden Zahlen die Formel $(6\,FeO, Fe_2O_3) + (4\,Ti_2O_3, 5\,Fe_2O_3)$, wonach das Mineral ein Gemenge von Magneteisen mit Titaneisen von der Zusammensetzung dessen vom Ilmensee ist.

Tchihatscheff (6) hat in Kleinasien ein neues sehr bedeutendes Vorkommen von Smirgel entdeckt. Das Mineral findet sich in grofsen, aus Kalkstein ausgewitterten Blöcken, in den Thalschluchten zwischen dem Dorfe Eskihissar (Stratonicea der Alten) und dem See Akistschai (Latmus); in gröfserer Menge aber an den Abhängen des Gummugdagh (mons Thorax), Almandagh und des Samsun- Smirgel.

(1) Jahrb. pr. Pharm. XVI, 319; J. pr. Chem. XLV, 455. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIX, 27. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 277. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 219. — (5) Rammelsb. Handw. 1. Suppl. 144. — (6) Compt. rend. XXVI, 363.

dagh (Mykale). Auch auf Samos soll kürzlich Smirgel gefunden worden sein.

Quarz. Durch schnelles Erhitzen oder Abkühlen erhielt Kenngott (1) an Bergkrystallen deutlichere Spaltungsflächen, als man seither beobachtete. Sie liegen sowohl nach R, als nach — R, und verursachen auf ∞ P eine netzartige Zeichnung, deren Linien parallel den Combinationskanten einer vorherrschenden R Fläche mit den seitwärts liegenden Flächen von ∞P sind. Nur Ein Krystall bekam Spaltungsflächen nach einem einzigen R. Manche Krystalle wurden rothglühend in kaltem Wasser gelöscht innen feinfaserig und seidenglänzend; die Fasern waren so gegen die Axe geneigt, dafs der Querbruch einerseits ein kegelförmiges Ende, anderseits eine entsprechende Vertiefung zeigte.

Chalcedon. Rennenkampf (2) glaubt in etwa 200 auf dem Hundsrück gesammelten Moosachaten, Baumsteinen und Mokkasteinen Abdrücke gewisser Mniumarten, Tremellen mit Keimkörnern, Cladonien etc. zu erkennen. Sie sollen mit ihren Verzweigungen durch die Absatzschichten der Chalcedonmasse hindurchragen, während Dendritbildungen sich nur zwischen denselben und auf Klüftchen finden. Göppert (3) ist dagegen der Ueberzeugung, dafs wirkliche Pflanzeneinschlüsse in Chalcedon nicht existiren.

Wasserhaltige Oxyde. Hyalith. Bei Fortsetzung seiner früheren Versuche (4) erhielt Ebelmen durch sehr langsame Zersetzung mit Alkohol gemischten Kieselsäureäthers an feuchter Luft vollkommen reine und durchsichtige Massen künstlichen Hyaliths und Hydrophan's von ansehnlicher Gröfse (5). Durch Zusatz geistiger Lösungen von Farbstoffen zum Aether konnten die Hyalithe farbig erhalten werden, und durch Zusatz von Goldchlorid bekam er topasgelbe Massen, aus denen sich unter dem Einflufs des reflektirten Sonnenlichts feine Gold-

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 603. — (2) Jahrb. Miner. 1847, 26. — (3) Flora 1848, 29; im Ausz. Jahrb. Miner. 1848, 750. — (4) Ann. ch. phys. [3] XVI, 129; im Ausz. Berzelius' Jahresber. XXV, 754. — (5) Compt. rend. XXV, 855.

blättchen auschieden, welche der Masse das Ansehen des schönsten Avanturin's gaben.

Ueber das Vorkommen und die Gewinnung des edlen Opals bei Kaschau hat Pulsky (1) nähere Nachrichten mitgetheilt. Die ältesten Opalgruben sind wahrscheinlich die sogenannten 50 Gräber: zahllose verschüttete Schachte in einem Thal bei Czerwenitza. Die jetzt in Betrieb stehenden Gruben befinden sich an den Bergen Simonka und Libanka, wo der Opal gangartig und auf Höhlen in Trachyt vorkommt, und bei unvollständiger Erfüllung der letzteren eine horizontale Oberfläche und horizontale Schichtungsflächen zeigt, ein Beweis, daſs derselbe ursprünglich flüssig gewesen. Schon bei der Gewinnung hat er viele Sprünge, oder bekommt dieselben in kurzer Zeit. Edler Opal.

Salvetat (2) untersuchte Kieselguhr aus der Umgegend von Algier. Er enthält 9 pC. Wasser und giebt an Kalilauge 80 pC. amorphe Kieselsäure ab. Der thonige Rückstand besteht aus 6,48 pC. SiO_3, 1,41 Al_2O_3, 0,55 Fe_2O_3, 0,56 CaO, 2,0 MgO, KaO und NaO. — Salvetat nennt diesen Kieselguhr Randanit, wegen der Aehnlichkeit mit dem von Randan und Ceyssat. Die Kieselsäure darin hält er für ein Hydrat von fester Zusammensetzung, $= 2\,SiO_3 + HO$ bei 16° und $= 4\,SiO_3$, HO bei 100° getrocknet. Wegen der 11 pC. beigemengten Thons ist dies aus obigem Guhr nicht zu beweisen. Kieselguhr.

Marignac (3) hat kleine, sehr deutlich ausgebildete und mit spiegelnden Flöchen versehene Diasporkrystalle auf rothem Korund im körnigen Dolomit vom St. Gotthard gefunden, und durch Messung derselben die Angabe Haidinger's (4) bestätigt, daſs der Diaspor dem rhombischen Krystallsystem angehöre. Der gemessene Krystall stellte eine Combination von $\infty P . \infty \check{P} 3 . \infty \check{P} 4 . \infty \check{P} \infty . P . 2 \check{P} 2 . 2 \check{P} \infty$, Diaspor.

(1) Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) III, 213; Jahrb. Miner. 1848, 828. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 348. — (3) Arch. ph. nat. VI, 296. — (4) Pogg. Ann. LXI, 307.

ähnlich dem Topas dar. Einige der wichtigsten gemessenen Winkel sind :

P	= 151° 36′ im brach. H. Schn.,	116° 38′ im makr. H. S.,	—	in d. Basis
$2\breve{P}2$	= 126° 12′ „ „ „ „	122° 15′ „ „ „ „	97° 0′	„ „
2 P	= 130° 0′ „ „ „ „	— „ „ „ „	—	„ „
$\infty\breve{P}\infty$	= 117° 46′ „ „ „ „	— „ „ „ „	—	„ „

Aus den beiden letzteren folgt Hauptaxe : Makrodiagonale : Brachydiagonale = 0,3018 : 1 : 0,4680. Spaltbar nach $\infty\breve{P}\infty$. Auf ∞P gestreift.

Hydrargillit. Hermann (1) analysirte den Hydrargillit von der Schischimskaja-Gora (Slatoust) (2), nachdem er ihn durch Digestion mit Salzsäure durchsichtig und perlmutterglänzend erhalten hatte. Spec. Gew. = 2,387. Nach Abzug von etwas schwefelsaurer Thonerde gab derselbe die seither dem Gibbsit (s. d.) zugeschriebene Zusammensetzung : $Al_2O_3 + 3HO$ (I). Dieselbe Zusammensetzung besitzt nach Kobell (3) auch das seither für Wawellit gehaltene Mineral von Villa ricca in Brasilien (II).

	Al_2O_3	HO	PO_5	Summe
I.	64,03	34,54	1,43	100,00
II.	65,6	34,4	„	100,00 *)
Rechnung	65,56	34,44	„	100,00

*) Nebst Spuren von Fe_2O_3 und SO_3.

Bohnerz. Delesse (4) untersuchte das früher von Berthier (5) analysirte magnetische bohnerzähnliche Mineral von St.-Brieux (Côtes du Nord). Spec. Gewicht 3,988. Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	HO	Kohle	Thon	Summe
6,50	7,50	0,50	65,45	13,25	0,45	4,85	1,30	0,20	100,00

Manganate. Crednerit. Ein von Credner zu Friedrichsrode mit dem Volborthit (siehe diesen) zusammen gefundenes neues Kupfermanganerz (6) wurde von diesem selbst (7) und von Rammelsberg analysirt (8). Der letztere benannte es. — Blätt-

(1) J. pr. Chem. XL, 2. — (2) G. Rose, Reise n. d. Ural II, 122 ; Pogg. Ann. XLVIII, 564. — (3) J. pr. Chem. XLI, 152 ; Jahrb. Miner. 1848, 705. — (4) Ann. des mines [4] XIV, 69. — (5) Essais par la voie sèche II, 248. — (6) Jahrb. Miner. 1847, 5. — (7) u. (8) Pogg. Ann. LXXIV, 546.

rige oder körnige Massen in Psilomelan oder Hausmannit eingewachsen. Drei einem schiefen rhombischen Prisma entsprechende Spaltungsrichtungen; auf der vollkommensten (0 P?) lebhaft metallglänzend und rhombisch gestreift. Etwas spröde. Bruch uneben. Härte = 4,5 bis 5, spec. Gew. 4,89 bis 5,07 (Cr.), 4,95 bis 4,97 (R.). Undurchsichtig, eisenschwarz. Strich schwarz in's Bräunliche. Nur dünne Splitter an den Kanten schmelzbar. Giebt mit Soda auf Kohle ein geschmeidiges Kupferkorn, mit Salzsäure Chlor, aber nicht mehr nach dem Glühen in Wasserstoff, wobei es 13,5 bis 13,58 pC. an Gewicht verliert (R). Crednerit.

		CuO	MnO	CaO	BaO	Mn_2O_3	O	HO	Rückst.	Sme.
Credner	1)	43,85	—	—	—	55,73	—	—	—	99,58
	2)	42,13	22,96	0,63	0,52	31,25	—	0,25	0,63	98,35
Rammelsberg	1)	23,73	64,24	—	2,01	—	8,83	—	—	98,81
	2)	32,35	56,29	0,76	3,08	—	8,58	—	—	99,06
	3)	34,65	54,72	—	2,71	—	6,51	—	—	98,59
	4)	40,02	51,69	—	1,04	—	—	—	—	—
	5)	40,65	52,55	—	1,48	—	5,78	—	—	100,46

Alle Proben enthielten Spuren von VO_3. — Credner stellt die dem Volborthit analoge Formel 4 (CuO, MnO), Mn_2O_3 auf; Rammelsberg aber, da der Sauerstoff hinreicht alles MnO als Mn_2O_3 anzunehmen, die Formel 3 (CuO, BaO), 2 Mn_2O_3, nach welcher die Analyse 51,39 MnO und 5,76 Sauerstoff geben mufste, übereinstimmend mit den zwei letzten Bestimmungen, wozu das reinste und frischeste Material verwendet ward.

Ueber künstliche Mineralien der Spinellreihe vergl. S. 23; über ein neues Hexakisoctaëder am Magneteisen S. 25. (Spinelle.) Ferrate. Magneteisen.

Genth (1) untersuchte den sogenannten Eisenmulm, der sich auf der Grube Alte Birke bei Siegen in der Nähe eines Basaltdurchbruchs durch stark manganhaltigen Spatheisenstein findet. — Schwarz, abfärbend, stark vom Magnet angezogen. Spec. Gewicht = 3,76.

	Fe_2O_3	FeO	MnO	Sand	Summe
1)	66,71	—	17,11	1,34	—
2)	—	13,65	17,62	1,57	—
3)	65,68	14,09	16,25	2,34	98,36

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 270.

Aufserdem Spuren von Co, Cu, CO_2 und HO. — Der Mulm ist demnach erdiges Magneteisen, worin über die Hälfte FeO durch MnO ersetzt ist. Er ist offenbar durch die Einwirkung des Basalts auf den Spatheisenstein entstanden. (Vergl. S. 443.)

Aluminate. Chromeisen. Moberg (1) vermuthet, dafs der Chromeisenstein und Pyrop das Chrom nicht als das gewöhnliche Oxyd enthalten, da es sich bei ihnen nicht wie gewöhnlich in der Farbe zu erkennen giebt und aufserdem Berthier's, Laugier's, Seybert's und Abich's Analysen nicht genau das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 = 1 : 3 geben. Er analysirte defshalb einen kaum magnetischen und vorher mit Salzsäure digerirten Chromeisenstein von Beresow (I), und sieht seine Ansicht dadurch bestätigt, dafs er obiges Sauerstoffverhältnifs = 1 : 3,727 fand. Die Analyse hiernach berechnet, giebt die unter II stehenden Zahlen (At. Gew. von Cr = 26,78).

	Cr_2O_3	Al_2O_3	CrO	FeO	MgO	SiO_3	Summe
I.	64,17	10,83	—	18,42	6,68	0,91	101,01
II.	58,40	10,83	5,17	18,42	6,68	0,91	100,41

Vergl. S. 414 dieses Berichts.

Kreittonit. Kobell (2) analysirte den von ihm bei Bodenmais gefundenen und von Breithaupt (3) Spinellus superior genannten Spinell. Nach Abzug von 10 pC. unzersetzten Rückstandes und Berechnung des nicht direct bestimmten Eisenoxyduls ist die gefundene Zusammensetzung :

Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	ZnO	MnO	MgO	Summe
49,73	8,70	8,04	26,72	1,45	3,41	98,5

Gemäfs seinen Ansichten über Mineralspecies mit isomorphen Bestandtheilen (vergl. S. 1150) betrachtet Kobell dieses Mineral als ein neues Zwischenglied der Spinelle, zusammengesetzt aus Pleonast und einem dem Franklinit analog zusammengesetzten Mittelglied, letzteres vorwaltend, = ($MgO, Al_2O_3 + FeO, Al_2O_3$) + ($ZnO, Al_2O_3 + FeO, Fe_2O_3$). Statt des nicht mineralogisch klingenden

(1) J. pr. Chem. XLIII, 114. — (2) J. pr. Chem. XLIV, 99. — (3) Breithaupt, Handb. der Min. III, 623.

Breithaupt'schen Namens schlägt er den Namen Kreittonit vor, wie voriger in Beziehung auf das hohe spec. Gew. (4,49).

Den Namen Coracit giebt Le Conte (1) einem von Stannard an der Nordküste des oberen Sees gefundenen Mineral, wo dasselbe 2 Zoll mächtige Gangspalten in Syenit erfüllt. Amorph mit rauhem muschligem harzglänzendem Bruch. Schwarz mit grauem Strich. H. = 4,5, sp. G. = 4,378. Vor dem Löthrohr für sich unverändert; mit Flüssen Uranreaction. In Salzsäure leichtlöslich; Lösung gelblich grün. Eine quantitative Analyse ward nicht gemacht, da das Mineral zu sehr von Quarz, Kalkspath und Magnetkies durchwachsen war. Da aber die qualitative Untersuchung aufser etwas Thorerde, wahrscheinlich von beigemengtem Thorit, hauptsächlich Uranoxydul und Thonerde nachwiefs, so betrachtet Le Conte das Mineral als Uranpecherz, worin U_2O_3 zum Theil durch Al_2O_3 ersetzt wäre. Diese Meinung gewinnt dadurch an Bestand, dafs Scheerer (2) auf dem Gebirgsrücken Strömsheien bei Valle (Norwegen) erbsengrofse reguläre Octaëder mit abgestumpften Ecken von Uranpecherz fand, vom spec. Gewicht = 6,71 und folgender Zusammensetzung :

Coracit.

Uranpecherz.

U_3O_4	(NbO_2, PeO_2, SiO_2, PbO)	MnO	HO	Unlösl. u. Verl.	Summe
76,6	15,6	1,0	4,1	2,7	100,0

Zwar ist nach dieser nur mit 0,718 Grm. ausgeführten Analyse das Erz sehr unrein und, wie der Wassergehalt zeigt, schon stark zersetzt, aber zusammengehalten mit der Krystallisation und der anerkannt den Spinellsubstanzen analogen Zusammensetzung des Uranpecherzes dürfte die Analyse doch genügen, letzteres der Spinellgruppe zuzuweisen und die Isomorphie von U_2O_3 mit Al_2O_3 u. s. w. darzuthun.

Haidinger (3) weist nach, dafs Descloizeaux's Messungen des Chrysoberylls nur annähernd richtig sind, und bemerkt, dafs derselbe besser gethan hätte, sich die Vollständigkeit und Genauigkeit der deutschen krystallogra-

Chrysoberyll.

(1) Sill. Am. J. [2] III, 173. — (2) Pogg. Ann. LXXII, 569; N. Jen. Lit.-Ztg. 1848, 855. — (3) Haiding. Berichte (vergl. S. 1147) II, 445.

phischen Arbeiten zum Muster zu nehmen, statt zu sagen: »man habe bisher nur *les quelques nombres* von Phillips und Mohs gehabt.«

Wasserhaltiges Aluminat. Völcknerit.

Hermann (1) analysirte ein neues seltenes Mineral aus dem Talkschiefer der Schischimskaja bei Slatoust, welches er von Capt. Völckner erhielt. — Weifse perlmutterglänzende, fettig anzufühlende Blättchen, auch hexagonale Täfelchen, sehr vollkommen spaltbar nach 0 P, minder gut nach ∞ P. Spec. Gewicht = 2,04. Vor dem Löthrohr sich aufblätternd, stark leuchtend, unschmelzbar. In Säuren leicht löslich unter Entwicklung von 3,92 pC. CO_2, welche Hermann als aus der Luft angezogen betrachtet. Die Zusammensetzung ist 6 (MgO, 2HO) + Al_2O_3, 3 HO.

	Al_2O_3	MgO	HO	Summe
Gefunden	17,65	38,59	43,76	100,0
Rechnung	16,55	39,95	43,50	100,0

Rammelsberg berechnete daraus die Formel (MgO, Al_2O_3 + 10HO) + 5 MgO, HO (2), später aber die wahrscheinlichere : MgO, Al_2O_3 + 5 (MgO, 3HO). (3)

Silicate im Allgemeinen. Classification.

Chapman (4) hat eine Classification der Silicate nach rein chemischen Principien ausgearbeitet, und hält sie für wesentlich verschieden von allem, was vorher da gewesen; es ist aber ganz dieselbe, welche Rammelsberg (5) als Uebersicht der Formeln der Silicate gegeben.

Formeln und Classification.

Laurent (6) findet die seitherigen, nach dem dualistischen Princip eingerichteten Formeln der natürlichen Silicate complicirt und phantastisch. Sie drücken deren Zusammensetzung nicht mit Sicherheit aus, machen die Classification unsicher und erschweren nur das Studium der Silicate durch ihre zahlreichen Widersprüche. Um alle diese Uebelstände zu beseitigen, schlägt Laurent neue einfachere Formeln vor, welche sich auf die Annahme gründen, dafs

(1) J. pr. Chem. XL, 12. — (2) Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 124. — (3) N. Jen. Lit.-Ztg. 1848, 855. — (4) Chem. Gaz. 1848, 37. — (5) Rammelsb. Handw. 2. Suppl. 302. — (6) Compt. rend. XXIII, 1050 u. XXIV, 94; im Ausz. J. pharm. [3] XII, 70.

die Kieselsäure = Si O und mehrbasisch sei, und dafs alle Metalloxyde, welche Salze bilden können, aus gleichviel Aequivalenten Metall und Sauerstoff zusammengesetzt und wenigstens zum Theil unter einander isomorph seien (vergl. S. 31). Es lassen sich dann alle Silicate unter folgende Typen bringen : Formeln und Classification der Silicate.

Monosilicate	=	SiO + 2 (R)O = $SiO_3(R_2)$
Bisilicate .	=	2 SiO + 2 (R)O = $SiO_4(R_2)$
Trisilicate .	=	3 SiO + 2 (R)O = $SiO_5(R_2)$

Tetra- u. s. w. bis Octosilicate.

Zu jedem dieser Typen gehört eine Anzahl wasserhaltiger oder basischer Subtypen von der Form nSiO +2(R)O+nRO. — Laurent's Theorie ist von Rammelsberg (1) einer ausführlichen, aber nicht günstigen Beurtheilung unterworfen worden, was Gerhardt's Mifsfallen erregte (2). Jedenfalls mufs anerkannt werden, dafs bei vielen Silicaten der Sauerstoff der Basen RO und R_2O_3 zusammengenommen dem der Kieselsäure gleich oder nahe gleich kommt. Vergleiche z. B. Epidot, Idokras u. a.

Rammelsberg (3) hat eine den Mineralogen und Chemikern gleich willkommene Uebersicht der natürlichen Silicate nach den Sauerstoffverhältnissen ihrer Bestandtheile ausgearbeitet.

Unterstützt von D. Forbes hat John Percy eine Reihe krystallisirter Schlacken untersucht (4). Künstliche Silicate. (Schlacken.)

(1) J. pr. Chem. XL, 374. — (2) J. pharm. [3] XIII, 70. — (3) Rammelsberg's Handwörterbuch, 3. Suppl. 134; Pogg. Ann. LXXII, 95. — (4) Report of the 16. Meeting of the British Association for the Advancement of Science, 351.

No.	Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	CaS		Summe
1	2,905	38,05	14,11	—	1,27	0,40	35,70	7,61	1,85	0,82		99,81
2	2,915	38,76	14,48	—	1,18	0,23	35,68	8,84	1,11	0,98		101,26
3	2,924	37,63	12,78	—	3,91	2,64	33,46	6,64	1,92	0,68		99,66
4	2,918	37,91	13,01	—	0,93	2,79	31,43	7,24	2,60	3,65		99,56
5	—	39,52	15,11	—	2,02	2,89	32,52	3,49	1,06	2,15		98,76
6	—	42,06	12,93	—	4,94	2,26	32,53	1,06	2,69	1,03	0,31 *)	99,81
7	—	28,32	24,24	—	0,27	0,07	40,12	2,79	0,64	3,38	0,26 **)	100,09
8	—	45,59	11,88	—	1,11	0,91	38,20	—	—	1,76		99,45
9	—	53,37	5,12	—	0,95	1,41	30,71	9,50	—	—		101,06
10	—	53,76	4,76	—	1,48	1,30	29,48	9,82	—	—		100,60
11	—	55,77	13,90	—	2,12	2,52	22,22	2,10	1,78	—	0,46 ***)	100,87
12	—	22,76	7,30	—	61,28	3,58	3,41	0,76	—	—	—	99,09
13	4,080	29,60	1,28	17,11	48,43	1,13	0,47	0,35	—	—	1,61 †)	101,32
14	4,188	23,86	0,91	23,75	39,83	6,17	0,28	0,24	—	—	0,62 †)	102,08

*) 2 Al_2O_3, 3 P_2O_5. **) CaO, SO_3. ***) S. †) FeS.

Künstliche Silicate. (Schlacken.)

No. 1) bis 6) sind Hohofenschlacken: 1) und 2) von Dudley, 3) und 4) von Russelshall bei Dudley, 5) von Wednesbury bei Tipton und 6) von Marchienne bei Charleroi (Belgien). Alle sind tetragonal: $\infty P . 0 P$, auch mit $\infty P \infty$; sie sind durch Salzsäure zersetzbar und zusammengesetzt wie der Humboldtilit nach Damour (1): 2 (3 RO, SiO_3) + Al_2O_3, SiO_3. — No. 7) ist ebenfalls Hohofenschlacke, von Oldbury; weifse durchsichtige tetragonale Tafeln. Percy betrachtet sie als Gehlenit, und stellt für diesen die Formel 3 (3 CaO, SiO_3) + 3 Al_2O_3, SiO_3 auf (vergl. S. 1179). — No. 8) ist aus einem Cupolofen, worin Gufseisen unter Zusatz von Kalk umgeschmolzen wurde; lange gelbe tetragonale Prismen, nach 0 P spaltbar, zusammengesetzt wie Humboldtilit nach Kobell's (2) Analyse: 3 (2 RO, SiO_3) + Al_2O_3, SiO_3. — No. 9) und 10) sind feine monoklinometrische Prismen und strahlige Massen aus dem Hohofen bei Olsberg am Rhein; sie nähern sich hinsichtlich der Zusammensetzung manchen thonerdehaltigen Augiten. — No. 11) ist aus einem Hohofen bei Seraing, und gleich den vorigen in Salzsäure unlöslich. —

(1) Rammelsberg's Handwörterb. 2. Suppl. 64. — (2) Rammelsberg's Handw. I, 315.

No. 12) ist aus einem Feinheerd von Bromford bei Birmingham. — No. 13) und 14) stammen aus Puddelöfen, letztere von Bloomfield bei Tipton; es sind rhombische Krystalle, ∞P . ∞P̆∞ . 2P̆∞, mit den Winkeln des Chrysoliths, spaltbar nach 0 P; nach Percy Eisenchrysolithe, deren Eisengehalt erst später zu Oxyd wurde.

Prechtl (1) fand in einem klar geschmolzenen Glassatz von 1¼ Centner Gewicht, dem man eine bedeutende Quantität Feldspath zugesetzt hatte, nach dem Erkalten einen Theil dieses Minerals in blättrigen Massen und einigen grofsen deutlichen Krystallen wieder ausgeschieden. Künstliche Feldspath-Krystalle.

Gibbs (2) analysirte hellbraunen Zirkon von Litchfield (Maine, Nordamerika), spec. Gewicht = 4,7 (I.); und Damour (3) von Alluaud d. ä. im Schriftgranit von Chanteloube (Haute Vienne) gefundenen Malakon (III. und IV.) Letzterer bildete kleine zimmetbraune Blättchen von 4,047 spec. Gew.; ein einziger deutlicher Krystall wurde gefunden, von der Form und nahe denselben Winkeln wie Zirkon: P . ∞P∞ . 4P4; P = 83° 30′ (Mittelkante) und 124° 40′ (Polk.). Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3. Zirkon und Malakon.

	SiO_3	ZrO	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	HO	Unzers. Rückst.	Summe
I.	35,26	63,33	0,79	—	—	—	0,36	99,74
II.	31,23	61,70	2,91	Spur	Spur	3,29	—	99,13
III.	30,87	61,17	3,67	0,14	0,08	3,09	—	99,02

Damour hält den Wassergehalt des Malakons für wesentlich, wegen der Uebereinstimmung mit Scheerer's Analyse, während dieser selbst und andere Autoren die von denen des Zirkons abweichenden Eigenschaften des Malakons durch die Annahme einer allotropischen Modification der Zirkonerde in letzterem erklären (4).

Schneider (5) analysirte in Marchand's Laboratorium ächt chinesischen Agalmatolith, spec. Gewicht = 2,763. Mit Basen RO. Agalmatolith.

(1) Wien. Acad. Ber. II, 230. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 559. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 87. — (4) Pogg. Ann. LXII, 436; Berz. Jahresber. XXV, 327; Rammelsberg's Handwörterb. 2. Suppl. 179. — (5) J. pr. Chem. XLIII, 317.

SiO_3	MgO	FeO	MnO	Al_2O_3	HO	Summe
63,28	31,92	2,26	0,23	0,53	0,78	99,00

Die Analyse führt zu der Formel 6 MgO,. 5 SiO_3, welche Kobell für den Talk vom Greiner und von Prussiansk aufstellte (1).

Augit. Delesse (2) analysirte krystallisirten spargelgrünen Augit aus dem Porphyr von Ternuay (I); spec. Gewicht = 3,135. — Gruner (3) untersuchte ein blafsgrünlichgraues seidenglänzendes Mineral von Collobrières (Depart. du Var), wo es mit Magneteisen und Granat verwachsen ein nicht unbedeutendes Lager in Glimmerschiefer bildet. Spec. Gewicht = 3,713 (II).

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	HO	Summe
I.	49,00	5,08	7,19	Spur	18,78	15,95	2,26	98,26
II.	43,9	1,9	52,2	—	0,5	1,1	—	99,6

Delesse zieht den Wassergehalt des Augits als polymer-isomorph in Rechnung, allein auch ohnediefs giebt seine Analyse die Augitformel, wenn man den Sauerstoff von SiO_3 und Al_2O_3 zusammenrechnet. — Gruner betrachtet das von ihm untersuchte Mineral als Eisenaugit. Die Formel 3 Fe O, 2 SiO_3 verlangt 54,38 pC. Fe O und 45,62 pC. SiO_3, womit seine Analyse nahe stimmt.

Hornblende. Delesse (4) analysirte (I) grüne blättrige und faserige Hornblende aus dem Kugeldiorit von Corsika, sp. Gew. = 3,08; derselbe (II) dunkelgrüne krystallisirte, schwer schmelzbare, aus dem Syenit von Servance (5), spec. Gew. = 3,114. Moberg (6) analysirte eine Hornblende von Kimito (III).

	SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	HO u. FlH	Summe
I.	47,88	8,23	0,50	16,15	Spur	7,05	18,40	0,65	0,14	1,00	100,00
II.	47,40	7,35	—	15,40	Spur	10,83	15,27	2,95		(HO) 1,00	100,20
III.	43,23	11,72	—	26,81	1,60	9,71	7,08	—	—	—	100,10

(1) Kastner's Arch. XII, 29; Rammelsb. Handw. II, 189. — (2) Compt. rend. XXV, 637; J. pr. Chem. XLV, 223; Jahrb. Miner. 1848, 34. — (3) Compt. rend. XXIV, 794; Ann. des mines [4] XIV, 300. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 437; Compt. rend. XXVII, 411; Instit. 1848, 325. — (5) Ann. des mines [4] XIII, 679; Mémoires de la société d'émulation du Doubs, 1847; im Ausz. J. pharm. [3] XII, 456; Arch. ph. nat. V, 341. — (6) Act. soc. sc. Fenn. II, 810; J. pr. Chem. XLII, 454.

Unter Annahme, dafs 1 Aequiv. Al_2O_3 für 1 Aequiv. SiO_3 isomorph eintreten könne, geben die 2 ersteren Analysen das Sauerstoffverhältnifs von RO zu $SiO_3 + Al_2O_3$ nahe wie 4 : 9. Die letzte giebt dieses Verhältnifs wie 4 : 9,556.

Chrysolith. Genth (1) analysirte kleine, stark glasglänzende, hellgelbgrüne Chrysolithkörner (I) aus der Thjorsa-Lava vom Hekla (vergl. bei Laven); spec. Gewicht = 3,226 bei 17°. — Rhodius (2) analysirte einen zersetzten undurchsichtigen wachsglänzenden Olivin (II) aus dem verwitterten Basalt vom Virneberg bei Rheinbreitbach, spec. Gewicht = 1,98. Er wird von Salzsäure vollkommen zersetzt (vergl. S. 1154).

	SiO_3	MgO	Fe_2O_3	FeO	NiO	CoO	Al_2O_3	Summe
I.	43,44	49,31	—	6,93	0,32	Spur	Spur	100,0
II. a)	49,2	16,8	1,4	31,5	—			98,9
II. b)	53,6	18,0	0,7	26,1	—	—	—	98,4
ber. n. Rh.	52,7	17,5	—	29,8	—	—	—	100,0

Genth's Analyse führt zur bekannten Formel 3 RO, SiO_3. Rhodius berechnet 2 SiO_3, (MgO, FeO) = 4 SiO_3, 3 (MgO, FeO), wonach dieser Olivin bei seiner Zersetzung $\frac{2}{3}$ seiner Basen verloren hat.

Willemit. Rosengarten (3) analysirte in Rammelsberg's Laboratorium Willemit aus Oberschlesien (I); Monheim (4) solchen vom Busbacher Berg bei Stolberg, und zwar krystallisirten vom spec. Gewicht 4,18 (II.a), und dichten vom spec. Gewicht 4,02 bis 4,16 (II. b). Der letztere beschrieb auch das Vorkommen des Willemits am Busbacher Berg, sowie am Altenberg bei Aachen. Alle Analysen entsprechen der Formel 3 ZnO, Si O_3.

	SiO_3	ZnO	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	CO_2	Summe
I.	27,84	70,82	—	1,81	—	—	—	99,97
II. a)	26,90	72,91	0,35	—	—	—	—	100,16
II. b)	26,53	69,06	4,36	—	0,41	0,13	0,04	100,53
Rechn.	27,11	72,89	—	—	—	—	—	100,00

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 19. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 216. — (3) Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 65. — (4) Verhandlungen des naturh. Vereins der preufs. Rheinl. 1848, 162.

Bagrationit. Kokscharow (1) beschrieb und benannte ein vom Fürsten Bagration in der Achmatowsk'schen Grube am Ural gefundenes Mineral. Monoklinometrisch; Hauptaxe : Klinodiag. : Orthodiag. = 1 : 1,7504 : 1,1288, $\alpha = 65^\circ 5'$. Gemessene Winkel: 0 P : ∞ P = 104° 8'; ∞ P : ∞ P∞ = 125° 25'; P : ∞ P = 150° 41',5. Berechnet: ∞ P = 70° 50' im klinodg. H.S.; 0 P : — P∞ = 157° 20'; — P : — P = 118° 16',9; 2 P : 2 P = 71° 35',6. Beobachtet wurden ∞ P . ∞ P∞ . — P∞ . 0 P . ⅔ P . P∞ . 2 P∞ . 4 P∞ . — P . 2 P . — 4 P2 . — Nicht spaltbar. Bruch muschlig, uneben. Härte = 6,5. Spec. Gew. = 4,115. Schwarz, undurchsichtig, Strich braun. Glasglänzend, 0 P unvollkommen metallglänzend. Unlöslich in Säuren. Vor dem Löthrohr unter blumenkohlartigem Aufblähen und Kochen zur schwarzen magnetischen Kugel. Mit Flüssen Eisenreaktion. — Wegen der Uebereinstimmung in Härte, spec. Gewicht und Krystallform hält Kokscharow das Mineral für neben Gadolinit gehörig. Eine Analyse existirt noch nicht.

Wasserfreie Silicate mit Basen RO und R_2O_3. Epidot. Marignac (2) hat einen sehr flächenreichen vorzüglich spiegelnden Epidotkrystall vom Vesuv, sowie einige andere aus dem Lenzthal und der Dauphinée gemessen und abgebildet. Marignac stellte den Krystall so, dafs er die von Naumann mit ∞ P ∞ bezeichnete Fläche als Basis nahm; wir geben die Winkel, indem wir die Flächen nach der von Naumann angenommenen Stellung bezeichnen: — P = 69° 56'; P = 70° 14'; ∞ P = 62° 48' (alle 3 im klinod. Hauptschnitt); ∞ P∞ : — P∞ = 115° 27'; woraus $\alpha = 89^\circ 35'$. Es sind wahrscheinlich die Winkel von — P und P verwechselt, denn α würde hiernach unter die längere Endkante des Octaëders fallen. Es stimmen im Uebrigen die Messungen mit denen von Haidinger und Kupffer nahe überein.

Richter (3) untersuchte Zoisit, sogenannten Spodumen

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 182. — (2) Arch. ph. nat. IV, 148. — (3) Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) III, 114.

(Zu Seite 1175 gehörig.)

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11. a)	11. b)	12.
	Zoisit von Passeyer.	Brauner Epidot von der Rothlaue.	Grauer Zoisit von Falltigl.	Grüner Zoisit: von Arendal.	Grüner Zoisit: v. d. Nasimskaja bei Achmatowsk.	Grüner Zoisit: von der Schumnaja.	Schwärzlich-grüner Pistazit: von Arendal.	Schwärzlich-grüner Pistazit: v. Burowa.	Dichromatischer Pistacit von Werchneiwinsk (Puschkinit).	Pistazit von Bourg-d'Oisans.	Grasgrüner durchsichtiger Pistazit von Achmatowsk.		Bucklandit von Achmatowsk.
Spec. Gew.		3,387	3,28	3,37	3,34	3,43	3,49	3,35	3,43	3,38	3,39		3,51
SiO_3	40,57	44,56	40,95	37,32	36,45	37,47	36,79	36,87	37,47	37,60	36,87	37,38	36,97
Al_2O_3	32,67	23,72	30,34	22,85	24,92	24,09	21,24	18,13	18,64	18,57	18,72	18,25	21,84
Fe_2O_3	—	8,33	—	11,56	9,54	10,60	12,96	14,20	14,15	13,37	12,34	12,31	10,19
FeO	4,60	—	4,96	1,86	3,25	2,81	5,20	4,60	2,56	5,55	2,20	2,20	9,19
CaO	20,81	24,71	21,56	22,03	22,45	22,19	21,27	21,45	22,06	21,19	24,79	24,72	21,14
MgO	—	—	—	0,77	—	—	—	0,40	—	1,40	0,39	0,39	—
NaO	—	—	—	—	—	—	—	0,08	2,28 *)	—	0,91	0,91	—
HO	1,22	—	0,56	0,29	0,77	0,34	0,55	0,67	0,65	0,46	0,59	0,59	0,68
CO_2	—	—	1,13	2,64	2,73	1,90	2,31	0,89	0,79	1,22	1,61	1,61	0,32
BO_3	—	—	—	—	—	—	—	Spuren	—	—	Spuren	Spuren	—
	99,87	101,32	99,50	99,32	100,11	99,40	100,82	97,29	98,60	99,36	98,42	98,36	100,83

*) Nebst etwas Lithion.

von Passeyer, Rammelsberg (1) krystallisirten dunkelbraunen Epidot von der Rothlaue bei Guttannen, und Hermann (2) 9 Varietäten Epidot nebst einem seither für schwarzen Sphen gehaltenen Bucklandit von Achmatowsk. Der letztere hat nach Auerbach, der auch die von Hermann untersuchten Epidote krystallographisch bestimmte, die Form des Epidots, wie G. Rose schon am Bucklandit von Werchoturje und vom Laacher See nachwies; nur sind die Krystalle, statt in der Richtung der Orthodiagonale, in der Richtung der Kanten von — P verlängert. Die Krystalle sind Combinationen von P . — P . ∞P . — P∞ und (P∞). — Wie die Turmaline enthalten die Epidote nach Hermann gegen 2 pC. Kohlensäure, welche nach seiner Ansicht einen Theil der Kieselsäure (SiO_2) isomorph ersetzt. Epidot.

Die Analysen enthält die beiliegende Tabelle.

Die Analysen No. 1 und 2 führen zu der allgemein angenommenen Formel 3 RO, SiO_3 + 2 (R_2O_3, SiO_3). Da dies bei Hermann's Analysen, aufser No. 3 und 4, nicht der Fall ist, so nimmt er unter Zuziehung von Bucklandit, Orthit, Allanit und Cerin (vergl. S. 1176), für die Epidote drei heteromere Grundmischungen an (vergl. S. 1149):

	Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_2 + CO_2	Formel :
A) Zoisite	1 : 2 : 3	3 (2RO, [SiO_2, CO_2]) + 2 (2R_2O_3, 3SiO_2)
B) Bucklandite	1 : 1,5 : 2,5	2 „ „ „ + 1 „ „
C) Orthite	1 : 1 : 2	3 „ „ „ + 1 „ „

Zu A) gehören aufser den Epidoten No. 3, 4, 5 und 6 die von Falltigl (Geffken) und vom Fichtelgebirg (Bucholz), Thulit (Gmelin), Withamit von Glencoe (Brewster) u. a. Zu B) gehören No. 10, 11 und 12. Die unter No. 7, 8 und 9 stehenden Pistazite betrachtet er als heteromere Verbindungen von Zoisit und Bucklandit: No. 7 = 2 A + B, No. 8 und 9 = 2 A + 3 B. Die Orthite werden nach ihrem Wassergehalt in weitere heteromere Glieder getheilt. — Nach

(1) Rammelsberg's Handw. 3. Suppl. 48. — (2) J. pr. Chem. XLIII, 35. 81.

Hermann enthalten fast alle Epidote FeO und Fe_2O_3 zugleich. Nach direkt in dieser Beziehung von Rammelsberg(1) angestellten Versuchen enthält jedoch wenigstens der Epidot von Arendal kein FeO und giebt die gewöhnliche Formel. Er glaubt, dafs durch zu starkes Glühen bei Hermann's Versuchen ein Theil Fe_2O_3 reduzirt wurde.

Orthit. (Allanit; Cerin.)

Hermann (2) analysirte den Bucklandit (I.) von Werchoturje und den früher von ihm selbst (3) sowie von Choubine (4) als Tschewkinit untersuchten Ural-Orthit (II.) von Miask (spec. Gewicht = 3,55).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CeO	LaO	YO	CaO	MgO	HO	Summe
I.	32,46	18,09	13,84		6,77	9,76	1,50	18,18	1,02	3,40	100,0
II.	34,47	14,36	7,66	8,23	14,79	7,66	—	10,20	1,07	1,56	100,0

Für den Ural-Orthit berechnet Hermann das Sauerstoffverhältnifs von HO : RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 6 : 6 : 12, woraus die Formel 2 (3 RO, SiO_3 + R_2O_3, SiO_3) + HO folgt, übereinstimmend mit Berlin's Analyse des Orthits vom Thiergarten bei Stockholm (5). Dasselbe Resultat erhielt Rammelsberg bis auf den doppelten Wassergehalt für den Orthit von Hitteroën (6).

Da der Bucklandit von Werchoturje, der nach G. Rose die Krystallform der Epidote besitzt, die Zusammensetzung der Orthite gab, so verglich Hermann gemeinschaftlich mit Auerbach die Krystallform des Orthits, Allanits und Cerins mit der des Epidots, wobei sich das später von Kokscharow bestätigte (7) interessante Resultat ergab, dafs alle diese Mineralien gleichgestaltet sind. Hermann stellt daher Orthit, Allanit und Cerin als heteromere Glieder zum Epidot (vergl. S. 1175), und führt an, dafs kürzlich Nordenskjöld den Pistazit von Sillböhle (Finnland) meist mit einem Kern von Orthit gefunden habe. — Der Ural-

(1) N. Jen. Lit.-Ztg. 1848, Nr. 230 u. 305. — (2) J. pr. Chem. XLIII, 35. 81; im Ausz. Jahrb. Miner. 1848, 816. — (3) J. pr. Chem. XXIII, 273. — (4) Berzelius' Jahresber. XXVI, 373. — (5) Berzelius Jahresber. XXVI, 369. — (6) N. Jen. Lit.-Ztg. 1848, 1218. — (7) J. pr. Chem. XLIV, 204. —

Orthit ward erst in neuerer Zeit krystallisirt gefunden. Ein Krystall ist = P ∞ . ∞P ∞ . − P ∞ . − P . (P 3), Habitus tafelförmig durch Vorherrschen von P ∞, während die von Kokscharow gemessenen Krystalle den Habitus der Epidote haben.

Kerndt (1) analysirte das von ihm entdeckte und von Breithaupt (2) Bodenit genannte Mineral (I) aus dem Oligoklas zwischen Boden und Mauersberg bei Marienberg in Sachsen. Bis jetzt fanden sich nur undeutliche rhombische? Prismen von 110° bis 112°, ohne Anzeigen von Spaltbarkeit. Härte = 6,5, spec. Gew. = 3,523. Röthlich oder schwärzlich braun, Strich schmutzig weifs. Glasglänzend, undurchsichtig. Beim Glühen Feuererscheinung wie bei Gadolinit. Nur an scharfen Kanten schmelzbar. Von starken Säuren zersetzt. — Mit dem Bodenit zusammen finden sich schwarze amorphe Körner von 4,263 spec. Gew., welche beim Glühen keine Feuererscheinungen zeigen. Kerndt analysirte sie ebenfalls (II), und betrachtet sie mit Kersten (3) als eine vom Bodenit verschiedene Species, die er Muromontit nennt, vielleicht aber auch seien sie ein Gemenge. Bodenit und Muromontit.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	YO	BeO	CeO	LaO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Sme.
I.	26,12	10,33	12,04	17,43	—	10,46	7,56	1,61	6,32	2,33	1,21	0,84	3,01	99,26
II.	31,08	2,23	11,23	37,14	5,51	5,54	3,53	0,90	0,70	0,42	0,17	0,65	0,84	99,94

Kerndt berechnet für den Bodenit die Formel 9 RO, $2 SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$ (das Wasser zu 1 Aequivalent als basisch gesetzt.) Entsprechender und mehr an Orthit erinnernd dürfte indessen die Formel $5 (3 RO, SiO_3) + 2 Al_2O_3, SiO_3 + 3 HO$ erscheinen, wenn das Wasser wesentlich ist?

Hermann (4) analysirte die bisher noch nicht untersuchten Idokrase vom Ural unter besonderer Rücksicht auf den Oxydationszustand des Eisens. — (I) Wiluit vom Wilui-Flufs. Krystalle bis zu 2 Zoll Länge : 0 P . ∞ P . P . ∞ P ∞, tafelförmig durch Vorherrschen von 0 P. Bräunlichgrün, dünne Splitter durchscheinend, spec. Gew. = 3,375. Leicht Idokras.

(1) J. pr. Chem. XLIII, 219. 228. — (2) Pogg. Ann. LXII, 273. — (3) Pogg. Ann. LXIII, 135. — (4) J. pr. Chem. XLIV, 194.

Idokras. und ruhig schmelzbar, dann durch Salzsäure zersetzbar. — (II) Idokras von der Nasimskaja. Form des vorigen. Pistaziengrün, durchscheinend, spec. Gew. = 3,40. Beim Glühen 0,70 pC. Verlust (CO_2) gebend. — (III) Idokras von Paläkowsk, Distrikt Slatoust. Gangartig in Serpentin. Derb, stänglich, seltener Krystalle, ausgezeichnet durch Vorherrschen von 3 P 3 und Abwesenheit von 0 P. Hell spargelgrün, durchsichtig, spec. Gew. = 3,42. — (IV) Sogenannter Chrysopras von Kyschtim, als Geschiebe in den Goldseifen. Derb, apfelgrün, durchscheinend, spec. Gew. = 3,3 bis 3,37. Ein ähnlicher Idokras, sog. Prehnit von Katharinenburg, findet sich bei Mramorsk.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO und NaO	CO_2	Summe
I.	38,23	14,32	5,34	1,03	0,50	34,20	6,37	—	—	99,99
II.	37,62	13,25	7,12	0,60	0,50	36,43	3,79	—	0,70	100,01
III.	38,18	14,34	5,26	0,61	2,10	32,68	6,20	—	—	99,37
IV.	39,20	16,56	1,20	0,30	—	34,73	4,00	2,00	1,50	99,49

Auf Grund dieser Analysen stellt Hermann für den Idokras statt der seither angenommenen Granatformel die Formel 3 (3 RO, Si O_2) + 2 (Al_2 O_3, 2 Si O_2) auf, welche das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2 O_3 : SiO_2 = 9 : 6 : 14 voraussetzt. Für Kieselsäure = Si O_3 wird dasselbe annähernd zu 9 : 6 : 15 und die Formel zu 3 (3 RO, Si O) + 2 (Al_2 O_3, SiO_3), wonach der Idokras ½ weniger Thonerdesilicat enthielte, als Granat und sich hieraus die Formverschiedenheit beider Mineralien erklärte. Dafs Hermann's Annahme nicht unbegründet ist, zeigt die nachfolgende Uebersicht (1) der Sauerstoffverhältnisse nach mehreren der bekannteren Analysen von Idokras.

	Hermann				von der Schischimskaja, Magnus	von der Schischimskaja, Varrentrapp		von Monzoni, Kobell	v. Sasserthal, Karsten	v. Czikłowa, Magnus	v. Egg Magnus	v. Piemont, Karsten
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
RO	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
R_2O_3	5,90	6,16	6,14	6,07	6,39	5,96	6,00	5,24	7,14	7,52	5,97	6,41
SiO_3	14,42	14,77	15,03	15,58	14,90	14,21	14,32	14,53	15,06	16,39	14,41	15,77

(1) V. bis XII. nach Rammelsb. Handw. 2. Thl. 256.

Moberg (1) untersuchte den Böhmischen Pyrop unter besonderer Rücksicht auf den Oxydationszustand des darin enthaltenen Eisens und Chroms. Da er beim Glühen des feinsten Pulvers in Wasserstoffgas keine Gewichtsabnahme, dagegen aber beim Glühen an der Luft eine Zunahme von 0,37 pC. erhielt, und aufserdem die Farbe des Minerals nicht auf Cr_2O_3 deutet, so nimmt er Eisen und Chrom als Oxydule im Pyrop an und berechnet demgemäfs die Resultate seiner Analyse, wie folgt: Pyrop.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CrO	MnO	CaO	MgO	Summe
41,35	22,35	9,94	4,17	2,58	5,29	15,00	100,68

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 ist hiernach = 11,15 : 10,44 : 21,48 = 1 : 1 : 2, wie beim Granat, zu welchem schon Trolle-Wachtmeister den Pyrop stellte.

Genth (2) beschrieb ein neues Mineral, welches sich mit Chrysolith in Thjorsa-Lava eingewachsen fand (vergl. bei Laven). Monoklinometrisch? Nach einer Richtung deutlich spaltbar. Bruch uneben in's Muschlige, spröde. Auf den Spaltungsflächen perlmutterartig glänzend, sonst Glasglanz. Durchsichtig, weifs in's Graue, Strich weifs. Härte = 6, sp. Gewicht = 2,688. Vor dem Löthrohr in dünnen Splittern schmelzbar. Von Salzsäure nicht zersetzt. Thjorsauit.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	NaO	KO	Summe
I.	49,15	—	1,62	Spur	17,28	—	—	—
II.	48,36	30,59	1,37	0,97	17,16	1,13	0,62	100,20

Genth stellt dafür die Formel 2 (3 RO, 2 SiO_3) + 5 (Al_2O_3, SiO_3) auf, und macht auf die nahen Beziehungen des Minerals zum Skapolith, Barsowit und Bytownit aufmerksam, in welchen sich die Silicate von RO und R_2O_3 = 1 : 2 und 1 : 3 verhalten, während sie bei Thjorsauit = 1 : 2½ sind.

Rammelsberg (3) untersuchte den krystallisirten Gehlenit vom Monzoniberg unter besonderer Rücksicht auf Gehlenit.

(1) J. pr. Chem. XLIII, 114. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 18. — (3) Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 47.

den Oxydationsgrad des Eisens (welchen er nach Fuchs Methode bestimmte).

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Verlust und HO	Summe
29,78	22,02	3,22	1,73	0,19	37,90	3,88	1,28	100,0

Statt des früher allgemein angenommenen Sauerstoffverhältnisses von $RO : R_2O_3 : SiO_3 = 2:2:3$ ergiebt die Analyse 3:3:4, wonach Rammelsberg die Formel des Gehlenits $= 3\ (3\ RO, SiO_3) + 3\ R_2O_3, SiO_3$ schreibt.

Jacksonit. Den Namen Jacksonit giebt Whitney (1) einem neuen, dem Prehnit sehr ähnlichen Mineral von Kewenaw-Point und Isle-Royal am Oberen See (Nord-Amerika). Strahligfaserige oder strahlig-blättrige Massen. Durchsichtig, grünlichweiſs. Härte = 6; spec. Gew. = 2,881. Vor dem Löthrohr unter starkem Aufblähen schmelzbar. Von Salzsäure vollständig zersetzt, unter Abscheidung pulverförmiger Kieselsäure. Formel die des Prehnits (Walmstedt) ohne den Wassergehalt : $2\ CaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	Summe
Rechnung .	46,18	25,69	28,13	—	100,00
Gefunden . .	46,12	25,91	27,08	0,85	99,91

Feldspathe Baulit. Die Selbstständigkeit des von Forchhammer (2) als neue Species aufgestellten, aber von Rammelsberg (3) für ein aus Feldspath und Quarz zusammengeschmolzenes Gemenge gehaltenen Baulits ist durch Genth's (4) Untersuchung eines durch Bunsen vom Krabla mitgebrachten Auswürflings auſser Zweifel gestellt worden, indem er wie Forchhammer das Sauerstoffverhältniſs von $RO : R_2O_3 : SiO_3$ constant $= 1:3:24$ fand und auſserdem das Mineral krystallisirt beobachtete. Das derbe Mineral stellt ein glasglänzendes, farbloses und durchscheinendes bis durchsichtiges, körnig-krystallinisches Aggregat von unebenem, ins Muschlige neigendem Bruch dar, ohne bemerkbare Spaltbarkeit. Die kleinen nicht meſsbaren Krystalle gehören

(1) Journ. Boston Soc. Nat. Hist. V, 486; im Ausz. Sill. Am. J. [2] VI, 269. — (2) Berzelius' Jahresber. XXIII, 261. — (3) Rammelsb. Handw. 2. Suppl. 23. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 270.

dem monoklinometrischen System an, und stellen Combinationen von $\infty P . \pm P \infty$ oder $\infty P . \pm mP$ dar. Härte =5,5 bis 6, spec. Gewicht = 2,656. Schmilzt vor dem Löthrohr in dünnen Splittern zu farblosem Glas; wird von Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen. Die Analyse gab: Baulit.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	KaO	MgO u. MnO	Summe
80,23	11,71	1,46	2,26	4,92	Spuren	100,58

woraus die von Berzelius gegebene Formel $RO, 2 SiO_3 + Al_2O_3, 6 SiO_3$ folgt.

Delesse untersuchte: I. Fahlgelben Feldspath aus dem Syenit des Ballon de Servance (1). Derb, auch in Zwillingen nach der Form der Karlsbader. Härte etwas unter 6, spec. Gewicht = 2,551. Vor dem Löthrohr schwer schmelzbar zu blasigem Glas. — II. Weifsen Feldspath (2). Porphyrartig in der sogenannten Arkose der Vogesen eingewachsen. Spec. Gewicht ? Orthoklas.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KaO	NaO	HO	Summe
I.	64,26	19,27	0,50	0,70	0,77	10,58	2,88	0,40	99,36
II.	61,57	18,98	Spur	0,58	0,30	12,69	1,59	—	98,71

No. I. giebt das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 3{,}01 : 11{,}02$; No. II. $= 1 : 3{,}11 : 11{,}25$.

Hubert (3) untersuchte auf Haidinger's Veranlassung den bekannten, schön krystallisirten Periklin aus dem Pfitschthal: (I) klare Krystalle; (II) durch anfangende Verwitterung porcellanartig gewordene. Periklin.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	Summe
I.	69,00	19,50	1,10	9,05	98,65
II.	70,66	18,33	0,53	10,00	99,52

Sauerstoffverhältnifs in I. $RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 3{,}46 : 13{,}64$
" " II. " " " $= 1 : 3{,}16 : 13{,}55$.

Haidinger giebt an, dafs Periklin öfters mit kleinen Adularkryställchen in regelmäfsiger Stellung besetzt ge-

(1) Compt. rend. XXV, 103 (hier NaO = 6,44; KaO = 6,40 angegeben); Ann. des min. [4] XIII, 671 (hier NaO und KO wie oben); im Ausz. J. pharm. [3] XII, 455; Arch. ph. nat. V, 332; Jahrb. Miner. 1848, 769. — (2) Arch. ph. nat. VII, 177. — (3) Wien. Acad. Ber. 2. Hft. 193.

funden werde, wie auch das Umgekehrte an Feldspath vom Cavalierberg bei Hirschberg in Schlesien vorkomme. Auch im Innern des letzteren sind kleine Albitkryställchen enthalten. Sie sind nach Haidinger auf Kosten des Mutterkrystalls entstanden.

Oligoklas. Kerndt (1) untersuchte den lauchgrünen Oligoklas von Boden bei Marienberg (I), in welchem der Bodenit und Muromontit eingewachsen vorkommen (vergl. S. 1177). Ausgezeichnet fettglänzend, auf den Spaltungsflächen perlmutterartig glasglänzend. Dünne Splitter durchscheinend. Härte etwas über 6. Spec. Gewicht in kleinen Stückchen = 2,66, als Pulver = 2,68.

Aufserdem untersuchte Kerndt (2) den vielleicht hierher gehörigen derben, seltener krystallisirten, lauchgrünen Feldspath von Bodenmais (II.) mit Magnetkies, Quarz u. a. zusammen vorkommend. Die Krystalle durch Vorherrschen von P∞ ausgezeichnet (Periklinform?). Spaltbarkeit sehr deutlich nach 2 Richtungen (Winkel?). Dünne Splitter halbdurchsichtig. Härte = 6. Spec. Gew. kleiner Stücke = 2,546, des Pulvers = 2,549 bei 15°. Vor dem Löthrohr etwas schwerer schmelzbar als voriger zu blasigem Glas. Zusammensetzung nach dem Mittel aus 2 Bestimmungen, wobei einmal mittelst Fluorwasserstoff, das anderemal mittelst kohlensauren Natrons aufgeschlossen wurde.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
I.	61,96	22,66	0,35	0,40	—	—	2,02	0,10	3,08	9,43	100,0
II.	63,66	17,27	—	—	0,45	0,15	0,39	2,28	10,66	5,14	100,0

No. I. giebt das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 3 : 9$, wie es die Formel des Oligoklases verlangt; in No. II. ist es aber = 1 : 1,91 : 7,83, also abweichend von dem aller bekannten Feldspathe. Kerndt nimmt es = 3 : 6 : 24, und berechnet die Formel $3\,RO, 2\,SiO_3 + 2\,(Al_2O_3, 3\,SiO_3)$.

(1) J. pr. Chem. XLIII, 215. — (2) J. pr. Chem. XLIII, 207.

Mit dem Orthoklas von Servance zusammen, so wie in dem Syenit mehrerer andrer Ballons der Vogesen fand Delesse einen Feldspath, welcher sich bei der Untersuchung als übereinstimmend mit Abich's Andesin erwies. Nach 3 Richtungen spaltbar, die 2 vollkommensten unter 86° 11′ und gleich dem Albit mit feiner Zwillingsstreifung versehen. Im frischen Zustand durchscheinend und graulich oder grünlich weifs. Bei anfangender Verwitterung undurchsichtig, milchweifs oder korallenroth werdend, zuletzt schmuzig weifsen Kaolin gebend. Leichter schmelzbar als der Orthoklas. Härte dieselbe. Analysirt wurden: I. milchweifser von Servance, spec. Gew. = 2,683 (1); II. korallenrother von Coravillers, spec. Gew. = 2,651 (2); III. grünlicher von Chagey (Haute-Saône), spec. Gew. = 2,736 (3). Andesin.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I.	58,92	25,05	Spur	Spur	4,64	0,41	7,20	2,06	1,27	99,55
II.	58,91	24,59	0,99	Spur	4,01	0,39	7,59	2,54	0,98	100,00
III.	59,95	24,13	1,05	Spur	5,65	0,74	5,39	0,81	2,28	100,00

Delesse setzt das Wasser basisch in Rechnung; allein auch ohnediefs stimmen seine Analysen nahe mit der Andesinformel $3\,RO, 2\,SiO_3 + 3\,(R_2O_3, 2\,SiO_3)$.

Delesse (4) untersuchte folgende Varietäten Labrador: I. grünen krystallisirten aus dem Melaphyor von Belfahy (Haute Saone). Spec. Gew. = 2,719. Schwer schmelzbar, von Schwefelsäure und von Salzsäure langsam zersetzt. — II. grünlich-weifsen aus dem Porphyr der alten Steinbrüche von Lakonien. Spec. Gew. = 2,883. — III. von Tyfholen-Udden in Norwegen. Sp. Gew. ? — Aufserdem: IV. grünlichen (5) von Ternauy a) und von Haut Rovillers b), (Grundmasse der dortigen Porphyre). Krystalle mit 2 Spaltungsrichtungen und feiner Zwillingsstreifung. Fettglänzend. Sp. Gew. = 2,771. Vor dem Löthrohr unter Aufwallen zu weifsem Labrador.

(1) u. (2) In der oben S. 1181 (bei Orthoklas von Servance) angef. Abh. — (3) Compt. rend. XXV, 636; Jahrb. Miner. 1848, 41. — (4) Mém. de la soc. d'émulation du Doubs 1847; Arch. ph. nat. V, 258; J. pharm. [3] XII, 298. J. pr. Chem. XLIII. 417. — (5) Ann. d. min. [4] XII, 287; im Ausz. Compt. rend. XXV, 636; J. pr. Chem. XLV, 219; Jahrb. Miner. 1848, 34.

Labrador. blasigem Glas schmelzbar. Von Salzsäure leichter angegriffen, als gewöhnlicher. — V. grünlich-weifsen, perlmutterartig glänzenden, aus dem Kugel-Diorit von Corsika (1). Dünne Blättchen mit Zwillingsstreifung. Spec. Gew. = 2,737. Von Salzsäure leicht und vollständig zersetzt, unter Abscheidung pulverförmiger Kieselsäure.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	52,89	27,39	1,24	—	0,30	5,89	Spur	4,58	5,29	2,28	99,86
II.	53,20	27,31	1,03	—	Spur	8,02	1,01	3,40	3,52	2,51	100,00
III.	55,70	25,23	1,71	—	—	4,94	0,72	3,53	7,04	0,77	99,64
IV. a)	48,83	32,00	1,50	—	—	4,61	—	—	—	—	—
b)	49,32	30,07	0,70	—	0,60	4,25	1,96	4,45	4,85	3,15	99,35
V.	48,62	34,66	—	0,66	—	12,02	0,33	1,06	2,55	0,49	100,39

Delesse nimmt hier überall den Wassergehalt mit Scheerer als ursprünglich und basisch an. Da No. IV. und V. nicht genau das für die Labradorformel erforderliche Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 3 : 6$ geben, so nimmt es Delesse $= 1 : 3 : 5$ an und erklärt sie für eine neue Species : Vosgit $= 3$ ([RO], SiO_3) $+ 3\ R_2O_3$, SiO_3. Rammelsberg (2) erklärt dagegen das Mineral mit Recht für etwas zersetzten Labrador. Für No. IV. ist das obige Sauerstoffverhältnifs (wenn von Al_2O_3, als bei der Zersetzung bleibend, ausgegangen und HO nicht in Rechnung gezogen wird) $= 0{,}86 : 3 : 5{,}4$, woraus hervorgeht, dafs Rammelsberg's Ansicht begründet ist.

Glimmer. Marignac (3) beschrieb schwarzgrauen monoklinometrischen Glimmer aus dem Binnenthal (Wallis). Derselbe stellte eine Combination dar von $\infty P . (\infty Pm) . (\infty P \infty)$. mP und $0P$, letztere Fläche silberglänzend und auf die scharfen Kanten von ∞P gerade aufgesetzt. Durch wiederholte Messung mit dem Reflexionsgoniometer ergab sich $\infty P : \infty P = 120^\circ 40'$ im klinod. Hauptschnitt; $0P : \infty P = 94^\circ 50'$, woraus sich $\alpha = 84^\circ 27'$ berechnet; $\infty P : (\infty P \infty) = 119^\circ 40'$. Nur annähernd konnten gemessen werden $\infty P : (\infty Pm) = 150^\circ$, woraus für (∞Pm) $60^\circ 40'$ im klinodiagonalen

(1) Compt. rend. XXVII, 411; Ann. ch. phys. [3] XXIV, 435. — (2) J. pr. Chem. XLIII, 417 und XLV, 219. — (3) Arch. ph. nat. VI, 301.

Hauptschnitt folgt; 0 P : (∞ Pm) = 92° und 0 P : m P = 81° 30′ (über ∞ P gemessen). — Kengott (1) fand an einem grofsen Glimmerkrystall von Monroe (New-York) mittelst des Anlege-Goniometers ∞ P nur = 112° und 0 P : ∞ P = 109° 15′. Glimmer.

Marignac (2) hat auch gelbe Krystalle von hexagonalem Glimmer vom Vesuv gemessen. Sie stellten Combinationen von 0 P und ∞ P dar, mit 3 Pyramiden von 95° 37′, 98° 23′ und 102° 28′ Neigung gegen 0 P. Die abwechselnden Polkanten der Pyramiden waren ersetzt durch die Flächen eines Rhomboëders, für welches R : R = 62° 46′ (in der Polkante) und R : 0 P = 99° 40′ gefunden wurde.

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Amorphe Thonerde-silicate.

Von wasserhaltigen Silicaten mit Basen R_2O_3 untersuchten : I. Rammelsberg (3) ein weifses strahliges Steinmark von Schlackenwalde. Vor dem Löthrohr stark leuchtend, unschmelzbar, von Salzsäure nicht zersetzt. — II. Monheim (4) weifsen Halloysit vom Altenberg bei Aachen, dort als Ueberzug auf Zinkglas und Zinkspath. Spec. Gewicht = 2,21. — III. Damour und Salvetat (5) Halloysit von Montmorillon, dort nesterweise in Thon. Seifenartig, sich in Wasser zertheilend, dabei nicht plastisch werdend. Unschmelzbar. An warme Natronlauge 3,2 pC. SiO_3, und an Salzsäure ohne Brausen CaO, MgO, KO, MnO, Fe_2O_3 nebst etwas Al_2O_3 abgebend. Durch abwechselnde Behandlung mit beiden vollständig zersetzt. Bei 100° hartnäckig 15,12 pC. Wasser zurückhaltend. — IV. Kaiser (6) einen seither für Steinmark gehaltenen, stark durchscheinenden Ueberzug auf Grauwacke vom Silbernaaler Zug bei Clausthal. Spec. Gew. = 2,552. Unschmelzbar.

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 601. — (2) Arch. ph. nat. VI, 300. — (3) Rammelsb. Handwörterb. 3. Suppl. 117. — (4) Verhandl. Rheinl. naturh. Verein 1848, 41; Jahrb. Miner. 1848, 569. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXI, 376; J. pr. Chem. XLII, 454; Jahrb. Miner. 1848, 585. — (6) Jahrb. Miner. 1848, 785.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	ZnO	KO	NaO	HO	Summe
I.	43,46	41,48	—	1,20	—	—	—	0,37	13,49	100,00
II.	40,31	33,23	—	—	—	1,23	—	—	23,69	98,46
III. a)	50,04	20,16	0,68	1,46	0,23	—	1,27	Spur	26,00	99,84
III. b)	49,40	19,70	0,80	1,50	0,27	—	1,50	Spur	25,67	98,84
IV.	57,70	27,10	—	0,80	1,41	—	—	—	14,00	101,01

No. I. entspricht der Formel des Pholerits : Al_2O_3, $SiO_3 + 2$ HO; No. II. der Formel $3 Al_2O_3$, $4 SiO_3 + 12$ HO; No. III. giebt nach Abzug von 3,2 pC. amorpher SiO_3 und von 10,55 pC. bei 100° weggehenden Wassers die Formel RO, $3 SiO_3 + 4 (R_2O_3$, $2 SiO_3) + 16$ HO. Wenn, wie anzunehmen, RO, $3 SiO_3$ blos beigemengt ist, wird die Formel $= R_2O_3$, $2 SiO_3 + 4$ HO. No. IV. giebt $2 Al_2O_3$, $5 SiO_3 + 6$ HO.

Hinsichtlich der Zusammensetzung verschiedener englischen Thonarten vergl. S. 1063.

Amorphe Eisenoxydsilicate. Von der Ansicht ausgehend, dafs Chloropal, Nontronit, und die andern hierher gehörigen Eisenoxydsilicate Gemenge von constant zusammengesetzten Silicaten mit amorpher Kieselsäure seien, hat Kobell (1) I. einen neuen Chloropal von Haar bei Passau, II. einen aus Ungarn, III. Nontronit vom Andreasberg untersucht. Der erstere findet sich als pistaziengrüne Knollen von Opal durchwachsen im Hangenden eines Graphitlagers. Er wird in concentrirter Kalilauge dunkel-ockerbraun, was nach Kobell für alle Chloropale characteristisch ist. Sie werden von Salzsäure unter Abscheidung schleimig-pulverförmiger SiO_3 langsam zersetzt und enthalten alle das Fe als Fe_2O_3. Zum Ausziehen der amorphen SiO_3 ward das Pulver so lange mit Kalilauge gekocht, bis Opalpulver (von Haar) in einer Gegenprobe gelöst war. I. a) und II. a) geben die Zusammensetzung im Ganzen; I. b), II. b) und III. b) die Zusammensetzung nach der Behandlung mit Kalilauge:

	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	HO	Unlösl.	Summe
I. a)	80,66	9,74	1,03	—	—	5,33	2,66	99,42
II. a)	70,00	14,25	0,75	—	—	15,00	—	100,00
I. b)	52,10	40,60	3,00	1,60	1,08	—	—	98,38
II. b)	52,33	43,34	2,32	0,93	0,73	—	—	99,65
III. b)	49,00	46,00	—	—	—	—	—	—

(1) J. pr. Chem. XLIV, 95; Münch. gel. Anz. XXVI, 543.

Der Sauerstoff von R_2O_3 und SiO_3 verhält sich in I. b) = 1 : 2,03, in II. b) = 1 : 1,96 und in III. b) = 1 : 1,88, wonach Kobell das im Chloropal enthaltene Silicat im wasserfreien Zustande als Fe_2O_3, 2 SiO_3 annimmt und von dem Wasser 3 Aequivalente hinzurechnet, während er den kleinen Rest dem beigemengten Opal zugetheilt. Da Chloropal und Nontronit sich chemisch gleich verhalten, sind sie nicht mehr als besondere Specien zu betrachten; auch hält Kobell den Pinguit für hierher gehörig.

Monheim (1) untersuchte ausgewählt reines krystallisirtes Zinkglas (Kieselzinkerz) vom Altenberg bei Aachen (spec. Gew. = 3,43 bis 3,49); I. war wasserhell, II. etwas milchig. III. ist von Rezbanya. Die Untersuchung geschah hauptsächlich in der Absicht, die schwankenden Angaben bezüglich des Wassergehaltes zu berichtigen. Wasserhaltige Silicate mit Basen RO. Zinkglas.

	SiO_3	ZnO	Fe_2O_3	HO	CO_2	Summe
I.	25,40	67,05	—	7,47	0,31	100,23
II.	24,31	65,74	0,43	7,51	0,31	98,30
III.	25,34	67,02	0,68	7,58	0,35	100,97
Rechn.	25,08	67,44	—	7,48	—	100,00

Es ist hiernach die von Berzelius aufgestellte Formel 2 (3 ZnO, SiO_3) + 3 HO, welche die als berechnet gegebenen Zahlen verlangt, die richtige. Monheim ist der Ansicht, dafs das ZnO ursprünglich als Carbonat in Lösung gewesen und das Zinkglas durch Wechselwirkung des ersteren auf Alkali- oder Erdsilicate gebildet worden sei. Nach seinen Versuchen ist Zinkglas nicht unbedeutend und ohne Zersetzung löslich in kohlensäurehaltigem Wasser.

Rammelsberg (2) analysirte Apophyllit aus dem Gabbro des Radauthals am Harz. Spec. Gew. = 1,961. Apophyllit.

SiO_3	CaO	KO	Fluosilicat	HO	Summe
52,44	24,61	4,75	1,48 *)	16,73	99,96

*) Darin 0,46 Fl.

(1) Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preufs. Rheinl. 1848, 157. — (2) Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 18.

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO und R_2O_3. Chlorastrolith.

Als Chlorastrolith bezeichnet Whitney (1) einen neuen Zeolith von Kewenaw-Point und Isle-Royal am oberen See. Blaulich-grüne schwach schillernde radialfaserige Aggregate. Auf dem Bruch perlmutterglänzend. Härte = 5,5 bis 6. Spec. Gew. = 3,18. Vor dem Löthrohr unter Aufschäumen leicht zu graulichem blasigem Glas schmelzbar. Von Salzsäure leicht zersetzt. Läfst sich nach Whitney betrachten als Zoisit + 3 HO = 3 RO, SiO_3 + 2 R_2O_3, SiO_3 + 3 HO.

	SiO_3	$\frac{6}{7}Al_2O_3$	$\frac{1}{7}Fe_2O_3$	$\frac{6}{7}CaO$	$\frac{1}{7}NaO$	KO	HO	Summe
Gefunden	36,99	25,49	6,48	19,90	3,70	0,40	7,22	100,18
Rechnung	38,25	24,32	6,31	19,97	3,70	—	7,45	100,00

Skolezit.

Gibbs (2) analysirte in durchsichtigen Nadeln krystallisirten Skolezit von Island. Die Zusammensetzung ist der Rose'schen Formel CaO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 + 3 HO entsprechend.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	HO	Summe
Gefunden	46,72	25,90	13,71	13,67	100,0
Rechnung	45,99	26,09	14,21	13,71	100,0

Chabasit.

Engelhardt (3) und Genth (4) untersuchten den Chabasit, der bei Annerod unweit Giefsen in Menge auf dem aus blasigem Basalt entstandenen Ackerboden herumliegt (5). Er ist milchweifs und nur durchscheinend.

Engelh.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
a)	48,31	19,47	0,14	11,00	0,26	1,17	—	19,65	100,00
b)	48,43	19,72	—	10,82	—	—	—	—	—
Genth	47,00	19,71	0,15	10,63	—	0,33	0,65	22,29	100,76
Rechn.	47,52	20,22	—	11,02	—	—	—	21,24	100,00

Engelhardt hatte das Mineral bei 100° getrocknet, wobei es im Mittel 4,72 pC. Wasser = 3 Aeq. verlor. Von dem Rest war $\frac{1}{6}$ stärker gebunden und ging erst über der dunklen Rothglühhitze fort. — Berechnet man Engel-

(1) Jour. Bost. Soc. nat. Hist. V, 486; im Ausz. Sill. Am. J. [2] VI, 270. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 559; J. pr. Chem. XLII, 458. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXV, 370; J. pr. Chem. XLV, 458. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 274; J. pr. Chem. XLV, 458. — (5) Die Krystalle haben die Form des Phakoliths: Durchkreuzungszwillinge von R . — $\frac{1}{2}$R . $\frac{2}{3}$P2.

hardt's Zahlen auf den lufttrocknen Zustand des Minerals, so erhält man 23,27 pC. Wasser und 46,13 pC. Kieselsäure, und dann entsprechen diese Zahlen, gleich Genth's Analyse, annähernd der Berzelius'schen Formel : 3 RO, 2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3, 2 SiO_3) + 18 HO (vergl. Rechnung). Der Ueberschufs an Wasser und der Verlust an Kieselsäure erklären sich aus dem, wie das Ansehen zeigt, etwas zersetzten Zustande des Minerals. Engelhardt berechnete: RO, SiO_2 + Al_2O_3, 3 SiO_2 + 5 HO, und Genth : 3 RO, 2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3, SiO_3) + 18 HO.

Damour (1) hat die Analyse des Faujasits wiederholt, und zwar mit einer gröfseren Quantität Material, als ihm das erstemal zu Gebote stand. Faujasit.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	HO	Summe
Gefunden	46,12	16,81	4,79	5,09	27,09	99,90
Rechnung	45,64	17,26	4,70	5,20	27,20	100,00

Es folgt hieraus das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 1 : 3 : 9 : 9 und die Formel ($\frac{1}{2}$ CaO, $\frac{1}{2}$ NaO), SiO_3 + Al_2O_3, 2 SiO_3 + 9 HO, wonach der Faujasit bis auf den um die Hälfte kleineren Wassergehalt die Zusammensetzung der kieselsäurereicheren Chabasite hat. — Genth (2) fand dieses seltene Mineral in blasigem Basalt bei Annerod unweit Giefsen, begleitet von Chabasit und Phillipsit.

Descloizeaux (3) hat kleine durchsichtige Phillipsitkrystalle aus Trapp-Mandelstein von der Bai von Dyrefiord auf Island gemessen. Phillipsit. (Christianit.) Sie stellten rhombische Combinationen von $\infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty . P$ vor, und an einzelnen Krystallen fand sich $\breve{P}n$. Die gemessenen Winkel sind : $\breve{P} \infty : \infty \breve{P} \infty = 124^\circ 22'$; $\breve{P} \infty : P = 147^\circ 30'$; $\breve{P} \infty = 111^\circ 15'$; $P : \infty \bar{P} \infty = 122^\circ 30'$; $P : P = 123^\circ 7'$ (im brachydiag. Hauptschnitt) und $\breve{P}n : \infty \bar{P} \infty = 138^\circ 54'$. Die zwei ersten Winkel ergeben : Hauptaxe : Makrodiagonale : Brachydiagonale = 1 : 1,461 : 1,295; P : P = 123° 7' im br. HS., 115°0'

(1) Ann. des min. [4] XIV, 67. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 274. — (3) Compt. rend. XXV, 712; Arch. ph. nat. VI, 238; J. pr. Chem. XLV, 455.

Phillipsit. (Christianit.) im makr. HS. und 91° 46′ in der Basis; $\breve{P}\infty = 111° 16′$ im br. HS.; $\bar{P}\infty = 104° 40′$ im m. HS.; $\infty P = 96° 53′$ im br. HS. — Aus dem letzten Winkel folgt $\breve{P}n = \breve{P}\frac{3}{2}$ (Descloizeaux berechnet $\frac{4}{3}$), was bisher noch nicht beobachtet wurde. Diese Messungen weichen, wenn auch nicht bedeutend, von denen Naumann's (1) und Haidinger's (2) ab.

Genth (3) analysirte den Phillipsit vom Stempel bei Marburg. Die kleinen Krystalle, Zwillinge von der Form $\infty\breve{P}\infty . \infty\bar{P}\infty . P$, waren zerklüftet und gelblichweifs.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO	NaO	HO	Summe
48,17	21,11	0,24	6,97	6,61	0,63	16,62	100,35

Das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO$ ist $= 1 : 3,04 : 7,82 : 4,5$, wie das von Rammelsberg (4) nach Connel's Analyse des Minerals vom Riesendamm berechnete. Die Beschaffenheit der Krystalle deutet aber auf angefangene Verwitterung hin, und defshalb dürfte der Wassergehalt etwas höher anzunehmen sein. Dann entspricht die Analyse der Formel Rammelsberg's: $3RO, 2SiO_3 + 3(Al_2O_3, 2SiO_3) + 15HO$.

Da Marignac (5) für das von Levy ursprünglich Phillipsit genannte Mineral vom Vesuv obiges Sauerstoffverhältnifs $= 1 : 3 : 6 : 3\frac{1}{2}$ gefunden, so scheiden Descloizeaux und Dufrénoy (6) den Phillipsit wieder in 2 Species ab. Zum Phillipsit gehören die Varietäten vom Vesuv, von Aci Reale und vom Capo di Bove. Die Varietäten von Marburg, Annerod und Island werden von Descloizeaux Christianit genannt.

Gismondin. Credner (7) erhielt durch Herrn de Medicis Spada in Rom (von welchem auch Kobell das Material zu seiner Analyse bekam) deutliche und glänzende Gismondinkrystalle vom Capo di Bove. Sie gehören nach ihm nicht dem tetragonalen, sondern dem rhombischen Systeme an, und

(1) Lehrb. 1. Aufl. 371. — (2) Handbuch der bestimmenden Miner. 527. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 272; J. pr. Chem. XLV, 459. — (4) Handw. 2. Suppl. 60; 3. Suppl. 50. — (5) Ann. ch. phys. [3] XIV, 44. — (6) Traité de minéralogie, III, 449. 478. — (7) Jahrb. Miner. 1847, 559.

erscheinen meist in Zwillingen mit gekreuzten Hauptaxen, wie sie Wernekinck am Baryt-Harmotom vom Schiffenberg bei Giefsen beobachtete (1). Die einzelnen Krystalle sind Combinationen von $\infty \acute{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . P$. Credner hält hiernach Gismondin und Phillipsit für identisch, und verweiset deshalb auf die Uebereinstimmung von Marignac's Analyse des Phillipsits vom Vesuv (2) mit Kobell's Analyse des Gimondins vom Capo di Bove (3); allein die erstere giebt das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 1 : 3 : 6 : 3\frac{1}{2}$; letztere giebt dasselbe $= 1 : 4 : 7 : 5$. — Es ist sehr zu bedauern, dafs die Winkelangaben fehlen. Gismondin.

Nordenskiöld's schon früher (4) bekannt gewordene Arbeit über den Diaphanit ist jetzt ausführlicher (5) erschienen; ebenso (6) eine schon früher (7) bekannt gewordene Untersuchung des Neoliths von Scheerer. Diaphanit. Neolith.

Marignac (8) untersuchte den Gigantolith von Tammela. Spec. Gew. = 2,871. Es fanden sich daran zwar Absonderungsflächen nach 0P, aber keine eigentlichen Spaltungsflächen. (Aufgeschlossen wurde bei I. durch NaO, CO_2; bei II. durch FlH.) Gigantolith.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	42,59	26,78	14,21	1,07	2,74	—	—	5,70	—
II.	—	26,47	14,10	0,88	2,54	5,44	0,86	6,08	—
Mittel	42,59	26,62	14,16	0,95	2,63	5,44	0,86	5,89	99,14

Marignac berechnet das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 1 : 2 : 4 : 1$, und stellt die Formel $3 RO, 2 SiO_3 + 2 (Al_2O_3, SiO_3) + 3 HO$ auf; er erhielt demnach um die Hälfte mehr HO und RO, als Trolle-Wachtmeister, welcher obiges Verhältnifs = 1 : 3 : 6 : 1 fand und die Formel $RO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 + HO$ gab.

(1) Gilbert's Ann. LXXVI, 171. 336. — (2) Ann. ch. phys. [3] XIV, 41. — (3) J. pr. Chem. XVIII, 105; vergl. Rammelsberg's Handwörterb. II, 290 u. 3. Suppl. 51. — (4) Petersb. Acad. Bull. V, 266; im Ausz. Berzelius' Jahresber. XXVII, 234. — (5) Pogg. Ann. LXX, 554. — (6) Pogg. Ann. LXXI, 285; vergl. Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 86. — (7) Oefversigt af K. V. Acad. Förh. IV, 70; Berzelius' Jahresber. XXVII, 251. — (8) Arch. ph. nat. IV, 159.

Marignac macht darauf aufmerksam, dafs seine Formel genau die des Ottrelits nach Damour's Analyse ist; nur ist im Ottrelit RO = FeO und MnO. Er sieht in dieser Analogie eine starke Stütze für Alger's Ansicht, dafs Gigantolith und Ottrelit nebst Phyllit (1) zu einer Species gehören.

Chlorophyllit. Rammelsberg (2) analysirte den Chlorophyllit von Unity, New-Hampshire. Spec. Gew. = 2,782. Salzsäure zieht etwas Eisenoxyd, kein Eisenoxydul, aus; greift ihn aber im Uebrigen nicht, oder nur wenig an.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	HO	Summe
46,31	25,17	10,99	10,91	0,58	6,70	100,66

Unter der Annahme, dafs das Mineral gleich dem Cordierit einen Theil des Eisens als Oxydul enthalte (1,35 FeO und 9,50 Fe_2O_3), berechnet Rammelsberg die Formel $3\,RO,\ 2\,SiO_3 + 3\,(R_2O_3,\ SiO_3) + 4\,HO$, wonach dasselbe Cordierit ist, der bei seiner Metamorphose 4 Aeq. Wasser aufgenommen hat.

Pinit. Rammelsberg (3) untersuchte I. den blaugrauen Pinit mit rothem glimmerigem Ueberzug von Penig, sowie II. den mit noch frischem Glimmer bedeckten von Aue bei Schneeberg. Marignac (4) untersuchte III. hellgrauen Pinit aus der Auvergne (spec. Gew. = 2,74); IV. grünlichgrauen aus Sachsen (spec. Gew. = 2,75), und V. schwärzlich-grünen vom Mont Brevent bei Chamouny; (spec. Gew. = 2,84.) Die 3 letzteren Pinite schienen wenig zersetzt. Sie waren in dünnen Splittern durchscheinend und besafsen homogenen, nicht erdigen, etwas fettglänzenden Bruch.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	47,00	28,36	7,08	0,79	2,48	10,74	1,07	3,83	101,35
II.	46,83	27,65	7,84	0,49	1,02	6,52	0,40	7,80	98,55
III.	47,50	31,80	3,92	—	1,78	9,05	0,92	5,03	100,00
IV.	46,10	32,46	4,27	—	2,26	9,00	0,46	5,45	100,00
V.	44,70	31,64	6,57	—	2,86	7,89	0,95	5,39	100,00

(1) Thomson's Miner. I, 238; Dufrénoy's Miner. III, 592. — (2) Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 84. — (3) Rammelsberg's Handwörterb. 3. Suppl. 94. — (4) Arch. ph. nat. VI, 157; im Ausz. J. pharm. [3] XII, 151.

Rammelsberg unternahm seine Analyse in der Absicht, die Beziehung des Pinits zum Cordierit nachzuweisen. Aus I. folgert er die Formel $3 RO, 2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3, SiO_3) + 2 HO$, und betrachtet diesen Pinit als Bonsdorffit oder Cordierit + 2 HO. Aus II. berechnet er die Formel $3 (RO, SiO_3) + 4 (Al_2O_3, SiO_3) + 6 HO = 3 RO, 2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3, SiO_3) + (Al_2O_3, 2 SiO_3 + 6 HO)$ = Aspasiolith + HO. — Marignac berechnet die Formel $3 (RO, SiO_3) + 4 (Al_2O_2, SiO_3) + 4 HO$.

Marignac (1) analysirte auch den Liebenerit von Monte Viesena im Flemsthal. Hexagonale? Prismen von hell grünlich-grauer Farbe. Härte = 3,5. Spec. Gew. = 2,814. Nur an den Kanten schmelzbar. Von Salzsäure nur unvollständig zersetzt unter Entwicklung von etwas Kohlensäure. (Aufgeschlossen wurde bei I. durch NaO, CO_2, bei II. und III. durch FlH.) Liebenerit.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	KO	NaO	HO u. CO_2	Summe
I.	45,03	36,42	1,70	1,54	—	—	—	—
II.	44,19	36,77	1,71	1,39	9,79	1,00	5,15	100,0
III.	44,76	36,34	1,83	1,27	10,00	0,84	4,96	100,0

Diese Analysen geben genau das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 1 : 6 : 8 : 1,5$, woraus die Formel $3 RO, 2 SiO_3 + 6 (Al_2O_3, SiO_3) + 5 HO$ folgt. — Oellacher (2) hat die Formel $RO, 2 SiO_3 + 3 (Al_2 O_3, SiO_3) + 3 HO$ aufgestellt, welche das Sauerstoffverhältnifs 1 : 6 : 10 : 2 voraussetzt. Marignac ist geneigt, das Mineral zum Pinit zu stellen, während Haidinger (2), Breithaupt (3) und Blum (4) dasselbe als eine Pseudomorphose nach Nephelin aufführen.

Sartorius von Waltershausen (5) hat den von ihm in Sicilien entdeckten Palagonit auch auf Island und zwar von besonderer Reinheit gefunden. Bunsen (6) hat den- Palagonit.

(1) Arch. ph. nat. VI, 293; im Ausz. J. pharm. [3] XIII, 290. — (2) Haidinger's Handb. d. best. Miner. 518; desselben Uebersicht d. mineral. Forschungen, 1843, 36. — (3) Breithaupt, Handb. der Mineralogie, III, 475. — (4) Blum's Pseudomorphosen, Nachtr. 24. — (5) Göttinger Studien, 1845, 402. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXI, 265.

Palagonit. selben beschrieben und analysirt. Amorph, mit unebenem, im Kleinen muschligem Bruch. Härte etwas unter 5; leicht zersprengbar. In feinen Splittern durchscheinend. Firnifsglänzend in's Wachsglänzende. Im auffallenden Licht kaffeebraun, im durchfallenden honiggelb. Spec. Gew. = 2,429. Im Kolben Wasser gebend. Vor dem Löthrohr leicht schmelzbar zur magnetischen Perle. Von verdünnter Säure leicht zersetzt. I. von Seljadalr; II. von der Selsundkette; I.a und I.b sind die beiden vorhergehenden Analysen, nach Abzug des hygroscopischen Wassers und des Unlöslichen auf 100 Theile berechnet :

	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KaO	NaO	HO	hygrosc. HO	Unlösl.	Summe
I.	37,417	14,175	11,165	8,766	6,036	0,685	0,652	17,152	—	4,108	100,156
II.	32,911	12,865	8,925	7,548	4,244	0,995	1,283	14,636	7,102	9,573	100,082
I. a	38,952	14,758	11,624	9,126	6,284	0,713	0,678	17,858	—	—	100,000
I. b	39,459	15,424	10,701	9,049	5,088	1,193	1,538	17,548	—	—	100,000

Bunsen giebt die Formel 3 (MgO, CaO, KaO, NaO), $2 SiO_3 + 2 [(Fe_2O_3, Al_2O_3), SiO_3] + 9 HO$, und bemerkt, dafs das Mineral sich gleich dem Ottrelit als ein wasserhaltiger Skapolith betrachten lasse.

Hisingerit. Hisingerit, I. von Riddarhyttan und II. von der Gillingegrube in Södermanland, ist von Rammelsberg (1) untersucht worden. No. II. ist unschmelzbar; No. I. aber schmelzbar zur schwarzen, magnetischen Schlacke, wohl wegen des Gehalts an Schwefelkies, wovon derselbe durchwachsen war. Die Analyse gab (bei I. nach Abzug von 24,99 pC. FeS_2 und 2,32 pC. Cu_2S) :

		SiO_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe	
I.	a)	33,07	34,78	17,59	2,56	0,46	11,54	100,0	gefunden
	b)	30,06	34,76	23,46	—	—	11,72	100,0	berechnet
II.	a)	32,18	30,10	8,63	5,50	4,22	19,37	100,0	gefunden
	b)	28,40	32,83	22,16	—	—	16,61	100,0	berechnet

Für I. berechnet Rammelsberg die Formel $3 FeO, SiO_3 + 2 (Fe_2O_3, SiO_3) + 6 HO$; Nr. II. giebt dieselbe Formel mit 9 HO.

(1) Pogg. Ann. LXXV, 398.

Zwei vielleicht zum Schillerspath gehörige Mineralien wurden I. von Rammelsberg (1) und II. von Shepard (2) untersucht. No. I, von Zincken im Radauthal gefunden, ist derb, grün und fettig anzufühlen. Spec. Gew. = 2,76.— No. II, von Williams zu Texas, Grafschaft Lancaster in Pennsylvanien, gefunden und nach ihm benannt, kommt als Ausfüllungsmasse von Spalten zwischen Serpentin und Chromeisenstein vor. Es ist dem Diallag ähnlich, derb, blättrig, schwach perlmutterglänzend, apfelgrün und durchsichtig. Spec. Gew. = 2,59 bis 2,64. Von Salzsäure wird es langsam zersetzt.

Silicate mit Hydraten. Schillerspath-ähnliches Mineral. Williamsit.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
I.	41,48	6,49	16,61	27,24	10,13	101,95
II.	45,40	8,50	—	33,60	12,50	100,00
Rechnung für II.	46,06	8,52	—	33,42	11,96	100,00

Das erstere giebt nach Rammelsberg unter Zusammenrechnung von SiO_3 und Al_2O_3 die Formel des Schillerspaths nach Kobell.—Für das letztere berechnet Shepard die Formel $3(MgO, 1\frac{1}{4} SiO_3) + Al_2O_3, SiO_3 + 3 HO$. Es ist hier offenbar ein Rechnungsfehler untergelaufen. Die Analyse entspricht vielmehr der Formel $5(2 MgO, SiO_3) + Al_2O_3, SiO_3 + 8 HO$ (vergl. Rechnung), wonach das Mineral neben Pyrosclerit zu stellen wäre.

Von serpentinartigen Mineralien untersuchten :

Serpentin. (Pikrolith u. Chrysotil.)

I. Rammelsberg (3) blaugrünen faserigen Pikrolith von Texas, Lancaster-County in Pennsylvanien. Von Magnesit begleitet. Spec. Gew. = 2,557.

II. Delesse (4) ein graulichgrünes durchscheinendes blätteriges Mineral von Villa Rota am Po. Auf den Theilungsflächen perlmutterglänzend, fettig anzufühlen. Von Säuren leicht zersetzt. Spec. Gew. = 2,644. Schwer schmelzbar.

III. Derselbe (5) faserigen Chrysotil aus dem Serpentin von Goujot bei Eloyes, Vogesen. Spec. Gew. = 2,219.

(1) Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 106. — (2) Sill. Am. J. [2] VI, 249. — (3) Handw. 3. Suppl. 108. — (4) Ann. des mines [4] XIV, 78; Arch. ph. nat. VI, 111; Jahrb. Miner. 1848, 658. — (5) Arch. ph. nat. VII, 116.

Serpentin.

IV. Schmid (1) lauchgrünen faserigen Chrysotil aus dem Serpentin von Zöblitz. Spec. Gew. = 2,60 bis 2,65. Schwer schmelzbar.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	NaO	HO	Summe
I.	43,79	—	2,03	41,03	—	12,47	99,32
II.	41,34	3,22	5,54	37,61	—	12,06	99,77
III.	41,58	0,42	1,69	42,61	—	13,70	100,00
IV.	43,70	2,76	10,03	29,96	1,98	12,27	100,70

Rammelsberg hat aus seiner Analyse (I) das Sauerstoffverhältnifs von $RO : SiO_3 (+Al_2O_3) : HO = 9 : 12 : 6$ abgeleitet, und nachgewiesen, dafs noch 12 andere zuverlässige Analysen von Serpentin und zu diesem gehörigen Mineralien nahe dasselbe Sauerstoffverhältnifs geben. Er stellte hiernach die Formel $2 [(3 MgO, 2 SiO_3) + 3 HO] + 3 (MgO, HO)$ auf, zu welcher auch die Analyse No. III. annähernd führt, da sie obiges Verhältnifs = 9,4 : 12 : 6,6 giebt. — Für No. II. und No. IV. berechnet sich dasselbe = 8,5 : 12 : 5,6 und = 7,1 : 12 : 5,3. — Delesse giebt für Nr. II. die Formel $(RO)_3, SiO_3$ [vergl. wegen (RO) S. 1147], und Schmidt für No. IV. die Formel $3 RO, 2 SiO_3 + 2 HO$.

Steatitartige Mineralien. Pseudomorphose nach Granat.

Hermann (2) untersuchte einen grünlichen Steatit, der nesterweise und auch als Pseudomorphose nach Granat und Epidot? im Talkschiefer der Schischimskaja-Gora vorkommt. Spec. Gew. = 2,50. Ueber der Spiritusflamme giebt derselbe kein oder nur wenig Wasser, im Essenfeuer aber 13,4 pCt.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	HO	Magneteisen u. Unlösl.	Summe
25,60	22,21	5,00	30,96	13,43	2,25	99,45

Der Sauerstoff von SiO_3, Al_2O_3 und Fe_2O_3, MgO und HO, verhält sich wie 1,106 : 0,968 : 1 : 0,973; also = 1 : 1 : 1 : 1. Hermann nimmt defshalb die von Rammelsberg für den Steatit von Snarum nach Hochstetter's und Giwartowsky's (3) Analysen berechnete Formel, aber mit

(1) J. pr. Chem. XLV, 14. — (2) J. pr. Chem. XL, 17. — (3) J. pr. Chem. XVII, 377; Berzelius' Jahresber. XXIII, 280; Rammelsb. Handw. 1. Suppl. 140 u. 3. Suppl. 116.

doppelt soviel R_2O_3 an, nämlich $3\,MgO, SiO_3 + 2\,Al_2O_3, SiO_3 + 3\,(MgO, 2\,HO)$.

Pseudomorphose nach Pleonast.

Hierher dürfte auch das specksteinartige Mineral gehören, welches sich am Monzoniberg im Fassathal als Pseudomorphose nach Pleonast findet. Dasselbe ist von Marignac (1) untersucht worden. Seine Analyse weicht von der Stadler's sowohl im Kieselsäure-, als im Wassergehalt bedeutend ab, woraus hervorgeht, dafs das Mineral keine constante Zusammensetzung hat.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MgO	CaO	HO	Summe	
31,10	17,50	2,76	—	29,69	5,56	13,67	100,28	Marignac
37,50	15,70	4,60	1,70	25,80	8,70	6,00	100,00	Stadler.

Aus Marignac's Analysen ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs für $R\,O : R_2\,O_3 : Si\,O_3 : HO = 13 : 9 : 16 : 12$, woraus man $[3\,R\,O, 2\,Si\,O_3 + 3\,(R_2\,O_3, SiO_3) + 2\,HO] + 10\,(MgO, HO)$, oder in Rücksicht auf die Entstehung des Minerals vielleicht besser $6\,R\,O, 5\,SiO_3 + 3\,(Al_2O_3, MgO) + 4\,(MgO, 3\,HO)$ ableiten könnte? Das Mineral enthielte hiernach noch Spinellsubstanz.

Disterrit. (Brandisit.)

Der Mineralienhändler Augustin entdeckte am Monzoniberg ein neues glimmerartiges Mineral, welches von Liebener Brandisit, von Breithaupt Disterrit (δι στεῤῥος, zweifach hart) genannt wurde. Haidinger (2) beschrieb dasselbe und Kobell (3) analysirte es. Starre hexagonale Täfelchen: $0\,P . \infty P$; vollkommen, aber schwierig spaltbar nach $0\,P$. Härte auf $0\,P = 5$, auf $\infty P = 6\frac{1}{4}$ bis 6,5 (Kobell), sehr spröde. Auf $0\,P$ perlmutterglänzend. Dünne Blättchen stark durchscheinend, optisch einaxig. Lauchgrün, bei der Verwitterung röthlichgrau werdend. Dichromatisch: Axe leberbraun, $0\,P$ lauchgrün. Spec. Gew. = 3,015 bis 3,062. Vor dem Löthrohr unschmelzbar. Von kochender Schwefelsäure zersetzt, von Salzsäure nicht. Möglichst frische Stücke gaben bei der Analyse :

(1) Arch. ph. nat. VI, 302. — (2) Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) I, 4 u. II, 349. — (3) J. pr. Chem. XLI, 154; im Ausz. Jahrb. Miner. 1848, 575; Arch. ph. nat. VI, 60.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	HO	Summe
Gefunden	20,00	43,22	3,60	4,00	25,01	0,57	3,60	100,00
Rechnung	19,89	45,00	—	—	31,04	—	3,95	100,00

nebst Spuren von Mn_2O_3, CuO und Cl. Kobell stellt die Formel 4 (MgO, Al_2O_3) + 3 (RO), 2 SiO_3 auf, worin (RO) = MgO, CaO und HO (1). Stellt man das HO aufserhalb der Klammern, so wird die Formel = 4 (MgO, Al_2O_3) + 3 RO, 2 SiO_3 + 2 HO, welche die oben berechneten Procente fordert. — Die Formel ist nach Kobell durch das Zusammenvorkommen des Minerals mit Pleonast und Augit gerechtfertigt.

Chlorit. (Leuchtenbergit; Eisenchlorit.) Hermann (2) hatte darauf hingewiesen, dafs der von Komonen als besondere Species aufgestellte Leuchtenbergit nichts anderes als Chlorit sein dürfte, da er mit diesem sowohl im Aeufseren als auch chemisch bis auf den von Komonen zu niedrig gefundenen Wassergehalt übereinstimme, (8,68 pC. statt 12,91). — Durch 2 neue Analysen des Leuchtenbergit's, I. von Hermann (3), II. von Marignac (4), wird jetzt Hermann's Angabe vollkommen bestätigt. Nach Hermann giebt der Leuchtenbergit seinen Wassergehalt nur dann vollständig ab, wenn er als feines Pulver ½ Stunde lang in der Esse geglüht wird.

Durch die Analyse eines silberweifsen krystallisirten (0P . P . ∞P) Chlorits von 2,603 spec. Gew. aus der Nähe des Flusses Iremel, District Slatoust, suchte Hermann gleichzeitig die Frage zu entscheiden, ob der Eisengehalt der Chlorite als Oxydul oder als Oxyd anzunehmen sey. Die Analyse III. zeigt für den geringen Eisengehalt, im Vergleich mit den Analysen grüner Chlorite, einen entsprechend gröfseren Magnesiagehalt, woraus Hermann mit Recht schliefst, dafs das Eisen in den Chloriten gröfstentheils als Oxydul enthalten sein müsse,

(1) Vergl. wegen (RO) S. 1147. — (2) J. pr. Chem. XXXI, 99. — (3) J. pr. Chem. XL, 13. — (4) Arch. ph. nat. IV, 162.

und demnach Varrentrapp's Formel 3 (MgO, FeO), $SiO_3 + Al_2O_3 + 2 MgO, 2 HO$ die richtige sei. Chlorit.

Ein vielleicht hierher gehöriges parallelfaseriges grünes Mineral aus zelligen Höhlungen des Porphyrs von la Grève, Vogesen, hat Delesse (1) analysirt (IV). Voltz hatte dasselbe frageweise als Pikrolith bezeichnet. Härte = 2 bis 2,5. Spec. Gew. = 2,89. Vor dem Löthrohr nur an den Rändern schmelzbar zur schwarzen magnetischen Schlacke. Von Säuren, sowohl vor als nach dem Glühen, leicht zersetzt, unter Abscheidung aufgequollener Kieselsäure.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	HO	Summe
I.	32,85	18,00	—	4,37	32,29	—	12,50	98,51
II.	32,23	14,76	—	7,25	30,76	4,02	11,39	100,41
III.	30,80	17,27	1,37	—	37,08	—	12,30	98,82
IV.	31,07	15,47	17,54	4,07	19,14	0,46	11,55	99,30

Nimmt man im letzteren Mineral, welches Delesse Eisenchlorit (*chlorite ferrugineux*) nennt, das Eisen als Oxydul an, so ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von $SiO_3 : Al_2O_3 : RO : HO = 6,70 : 3 : 4,89 : 4$, also, bis auf den Ueberschufs von 0,7 bei SiO_3, wie das des Chlorits.

Delesse (2) untersuchte die Grünerde vom Monte Baldo bei Verona. Unter dem Mikroscop zeigte sie sich aus kleinen unregelmäfsigen Körnchen bestehend. Berthier's Angabe von deren Zersetzbarkeit durch Chlorwasserstoffsäure bei längerer Digestion bestätigte sich. Dafs das Eisen als Oxydul darin enthalten sei, ward mittelst Goldchlorid nachgewiesen. Chrom fand sich nicht. Spec. Gew. = 2,907. Zusammensetzung : Grünerde.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
51,25	7,25	20,72	Spur	5,98	6,21	1,92	6,67	100,00

Delesse berechnet hieraus die Formel $8 RO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 + 6 HO$.

(1) Mém. de la soc. d'émulat. du Doubs 1847; Arch. ph. nat. V, 262; J. pr. Chem. XLIII, 429. — (2) Ann. des mines [4] XIV, 74; Arch. ph. nat. VIII, 106; Jahrb. Miner. 1848, 545.

Silicate mit Fluoriden. Humit.

Marignac (1) hat kleine stark glänzende, sehr flächenreiche gelbe Humitkrystalle vom Vesuv gemessen (Reflexions-Goniometer) und analysirt. Das Mineral gehört hiernach nicht, wie Dana und G. Rose annahmen, dem monoklinometrischen, sondern übereinstimmend mit Phillips' Angaben dem rhombischen System an. Brachydiagonale : Makrodiagonale : Hauptaxe = 0,461 : 1 : 2,026. $0P : \breve{P}\infty = 102^{\circ}49'$; $0P : \bar{P}\infty = 116^{\circ} 16'$. Zwillinge mit unter 120° gegen einander geneigten Hauptaxen, nach $m\bar{P}\infty$ ($m = \frac{1}{8}$?). Spec. Gew. = 3,150. Die Analyse gab :

SiO_3	MgO	FeO	Verlust (Fl)
30,88	56,72	2,19	10,21

Marignac hält mit Monticelli und Covelli den Humit für identisch mit Chondrodit, und bezieht sich auf die Uebereinstimmung seiner Messungen mit denen von Phillips und seiner Analyse mit der des amerikanischen Chondrodits von Rammelsberg (2). Obgleich die gedachte Identität nicht unwahrscheinlich ist, so dürfte sie doch nicht gerade durch die obigen Resultate erwiesen seyn, denn Phillip's Messungen beziehen sich ebenfalls auf Humit, und Rammelsberg fand 3 pC. SiO_3 mehr. Es müfste das rhombische System auch am Chondrodit nachgewiesen werden, der nach Dana monoklinometrisch ist.

Chondrodit.

Nach Hermann (3) kommt der Chondrodit in nufsgrofsen, derben röthlich-gelben Massen an der Schischimskaja-Gora und in glänzenden, stark durchscheinenden, morgenrothen Krystallen von 3,10 spec. Gew. zu Achmatowsk vor. Gelegentlich dieser Mittheilung verändert er Rammelsberg's Formel : 2 (3 MgO, SiO_3) + Mg Fl zu 2 (3 MgO, SiO_3) + MgO, Mg Fl, weil des letztern Analysen 4 pC. SiO_3 weniger gaben, als die Formel verlangt. Er erwähnt aber nicht, dafs Rammelsberg die letztere Formel selbst berechnete, sie aber wieder verwarf (2), weil nach der angewen-

(1) Arch. ph. nat. IV, 152. — (2) Pogg. Ann. LIII, 130; Rammelsberg's Handw. 1. Suppl. 28. — (3) J. pr. Chem. XL, 19.

deten älteren Bestimmungsmethode der Eisengehalt zu hoch und der Kieselerdegehalt zu niedrig ausfallen mufste.

Whitney (1) untersuchte in H. Rose's Laboratorium die sechs folgenden Mineralien, und hat sich um die Erkenntnifs ihrer chemischen Constitution durch seine schöne Arbeit ein bedeutendes Verdienst erworben. — I. Sodalith von Litchfield, Maine in Nordamerika. Kommt dort in einzelnen Granitblöcken mit Zirkon, Cancrinit und Elaeolith vor. Er verliert vor dem Löthrohr augenblicklich seine schöne saphirblaue Farbe, und schmilzt zu klarem blasigem Glas. Die Farbe dürfte nach Whitney vielleicht von Eisensäure herrühren. — II. Nosean vom Laachersee. Wird vor dem Löthrohr heller und schmilzt nur an den Kanten. — III. Grünlich blauen Hauyn vom Albanergebirge, dort mit Vesuvian in Glimmer. Decrepitirt beim Glühen heftig, und schmilzt vor dem Löthrohr zu grünlich-blauem Glas. — IV. Hauyn von Niedermendig. — V. Ittnerit. — VI. Zwei Varietäten von Cancrinit aus Litchfield : a) schwefel- bis citronengelben (spec. Gew. 2,448; Härte = 5,5 bis 6); b) gelblich- bis spargelgrünen (spec. Gew. 2,461; H. = 5 bis 5,5). Beide sind hexagonal, sehr vollkommen spaltbar nach ∞ P, glasglänzend ins Fettige; sie verlieren im Kolben Wasser und alle Kohlensäure, und geben vor dem Löthrohr unter Schäumen klares farbloses Glas. — Alle genannte Mineralien, Ittnerit ausgenommen, lösen sich leicht und klar nicht nur in verdünnten Mineralsäuren, sondern selbst in einigen organischen Säuren, z. B. Essigsäure, Weinsäure, Kleesäure. Mit concentrirten Säuren gelatiniren sie, mit Ausnahme des Cancrinits, der sich in concentrirter Salzsäure, wie schon Rose zeigte, klar löst, und erst beim Kochen, aber dann plötzlich gelatinirt. Nur der Hauyn entwickelt beim Lösen Schwefelwasserstoff, aber höchst wenig.

Silicate mit Chloriden, Sulfaten, Carbonaten. Sodalith. Nosean. Hauyn. Ittnerit. Cancrinit.

(1) Berl. Acad. Ber. 1847, 39; Pogg. Ann. LXX, 431.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	KO	NaO	CaO	Cl	SO_3	Glühverlust	Summe
I, 1)	37,30	32,88		0,59	23,86	—	6,97	—	—	101,60
2)	37,63	30,93	1,08	—	25,48	—	—	—	—	—
Rechnung	37,21	31,66	—	—	25,47	—	7,29	—	—	101,63
II, 1)	36,52	29,54	0,44	—	23,12	1,09	0,61	7,66	1,37	100,35
2)	36,53	29,42	—	—	22,97	1,62	0,61	7.13	1,37	99,65
Rechnung	36,65	30,59	—	—	24,82	—	—	7,94	—	100,0
III	32,44	27,75	Spur	2,40	14,24	9,96	Spur	12,98	—	99,77
Rechnung	32,46	27,09	—	—	16,49	9,88	—	14,08	—	100,00
IV, 1)	33,90	28,07	—	—	19,28	7,50	—	12,01	—	100,76
2)	34,83	28,51	0,31	—	18,57	7,23	—	12,18	—	101,63
Rechnung	33,58	28,52	—	—	18,94	6.82	—	12,14	—	100,0
V	35,69	29,14	—	1,20	12,57	5,64	1,25	4,62	9,83 *)	100,0
	SiO_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	KO	CO_2	HO	Summe
VI, a, 1)	37,42	27,70	0,86	Spur	3,91	20,98	0,67	5,95	2,82	100,31
2)	37,89	27,89	0,64	—	3,88	21,24		5,95	2,82	99,81
3)	37,84	28,26		—	3,82	20,94		5,95	2,82	99,53
VI, b	37,20	27,59	0,27		5,26	20,46	0,50	5,92	3,28	100,48
Rechnung	37,63	28,46	—	—	3,87	21,45	—	6,09	2,49	100,0

nebst Spuren von Chlor.

*) an Wasser.

Für den Sodalith giebt Whitney die schon von Kobell aufgestellte Formel 3 NaO, SiO_3 + 3 (Al_2O_3, SiO_3) + Na Cl, und betrachtet ihn demzufolge als eine Verbindung von 1 Aeq. Elaeolith (nach der älteren Gmelin'schen Formel) mit 1 Aeq. Chlornatrium. Nosean und der Albaner Hauyn enthalten gleichfalls Elaeolith, ersterer mit 1 Aeq. NaO, SO_3, letzterer mit 2 Aeq. CaO, SO_3 verbunden. Der Hauyn von Niedermendig läfst sich dagegen als eine Verbindung von 1 Aeq. Nosean mit 2 Aeq. Albaner Hauyn betrachten. — Whitney versuchte nicht, aus seiner mit der Gmelin'schen nahe übereinstimmenden Analyse des Ittnerits eine Formel zu berechnen. Rammelsberg (1) zeigte aber, dafs dieses nach Spaltbarkeit und allgemeinen Eigenschaften dem vorigen nahe stehende, aber im Wassergehalt verschiedene Mineral sich darstellen lasse als zusammengesetzt aus 3 Aeq. (Sodalith + 6 HO) + 10 Aeq. (Albaner Hauyn + 6 HO), letzterer mit dem halben Ge-

(1) Rammelsberg's Handwörterb. 3. Suppl. 59. (Vergl. auch daselbst S. 30 u. 55.)

halt an CaO, SO_3. — Der Cancrinit von Litchfield ist nach Whitney $[2 NaO, SiO_3 + 2 (Al_2O_3, SiO_3)] + (\frac{1}{2} NaO, \frac{1}{2} CaO), CO_2 + HO$, und unterscheidet sich demnach vom Cancrinit des Ilmengebirges (nach Scheerer's Formel) sowohl im Wassergehalt, als durch die Vertretung der Hälfte des Kalkcarbonats durch Natroncarbonat. — Das darin enthaltene Silicat ist Elaeolith nach der neueren Formel von Scheerer.

Marignac (1) hat kleine wasserhelle Turmalinkrystalle, wahrscheinlich aus der Dauphinée, gemessen, woran sich seither nicht beobachtete Flächen befanden. Sie stellten Combinationen dar von $+\frac{\infty P}{2}$, $-\frac{\infty P}{2}$, $\infty P\, 2$ mit $\frac{1}{4} R$, $-\frac{1}{2} R$ und 2 Skalenoëdern, wovon das eine (n) die Combinationskanten der Rhomboëder, das andere (s) die Combinationskanten zwischen $-\frac{1}{2} R$ und $\infty P 2$ abstumpfte. — Die Messung ergab die Polkanten von $\frac{1}{4} R = 143^\circ 57'$, dieselben Kanten von $-\frac{1}{2} R = 116^\circ 30'$; $\frac{1}{4} R : n = 168^\circ 22$, und $\frac{1}{4} R : s = 99^\circ 45'$ (über n und $-\frac{1}{2} R$ gemessen). Turmalin.

Die früher für Tantalsäure, dann für Niobsäure gehaltene Metallsäure aus dem Wöhlerit hat Scheerer (2) bei wiederholter Untersuchung für ein Gemenge von Niobsäure und Pelopsäure erkannt. Er vermuthet, dafs das Mineral gleich dem Eukolit auch Ceroxydul enthalte. Titanate, Tantalate u. a. Wöhlerit.

Scheerer (3) hat das früher (4) unter dem Namen »brauner Wöhlerit« beschriebene und nur qualitativ untersuchte Mineral aus dem Zirkonsyenit in Norwegen nun quantitativ analysirt. Eukolit.

SiO_3	Metallsäuren u. Zirkonerde	Fe_2O_3	CaO	CeO	NaO	MnO	MgO	HO	Sme.
47,85	14,05	8,24	12,06	2,98	12,31	1,94	Spur	0,94	100,37

Da in demselben die Zirkonerde gröfstentheils durch Eisenoxyd ersetzt ist, und die übrigen Hauptbestandtheile

(1) Arch. ph. nat. VI, 299. — (2) Pogg. Ann. LXXII, 565. — (3) Pogg. Ann. LXXII, 565. — (4) Pogg. Ann. LXI, 222; Berzelius' Jahresber. XXV, 375.

sich in andern Verhältnissen darin befinden, als im Wöhlerit (1), so betrachtet Scheerer das Mineral als besondre Species und nennt es Eukolit. Die früher für Tantalsäure gehaltene Metallsäure ist nach ihm höchst wahrscheinlich ein Gemenge von Niobsäure und Pelopsäure.

Enceladit. Hunt (2) beschrieb und analysirte ein neues titanhaltiges Mineral, welches bei Amity (New-York) nebst Serpentin, Titaneisen, Spinell und Chondrodit im Dolomit eingewachsen vorkommt. Es gleicht im Aeufsern dem dabei vorkommenden Warwickit (3). — Schiefe rhombische Prismen von blau-schwarzer oder braun-schwarzer Farbe und bläulichem Strich. Harz- bis metallglänzend; Härte = 3 bis 4. Spec. Gew. = 3,188. Im Kolben Wasser gebend und heller werdend. Wird an der Luft erhitzt ziegelroth. Unschmelzbar. Wird von Chlorwasserstoffsäure wenig angegriffen, von Schwefelsäure in der Wärme leicht gelöst.

	SiO_3	Fe_2O_3	Ti_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	HO	Summe
1)	18,50	13,00	25,15	13,84	22,20	1,30	7,35	101,34
2)	18,00		51,81		23,11	1,36	6,82	101,10

Hunt schlägt die Formel 2 $(Fe_2O_3, Ti_2O_3, Al_2O_3) + 3$ MgO, $SiO_3 + 2$ HO vor, und hält das Mineral für umgewandeltes Titaneisen. Rammelsberg macht darauf aufmerksam, dafs es das erste bekannte wasserhaltige titanhaltige Mineral ist, glaubt aber, dafs der Titangehalt als Titansäure anzunehmen sei (4).

Greenovit. Descloizeaux (5), dem Breithaupt's (6) Untersuchung des Greenovits nicht bekannt zu sein scheint, hat dieses Mineral ebenfalls krystallographisch untersucht, und ist zu dem gleichen, von Delesse (7) und Marignac (8) auch auf chemischen Wege gefundenen, Resultat gelangt,

(1) Pogg. Ann. LIX, 327; Berzelius' Jahresber. XXIV, 289. — (2) Sill. Am. J. [2] II, 30; J. pr. Chem. XLII, 453. — (3) Berzel. Jahresber. XIX, 294 u. XX, 243. — (4) Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 41. — (5) Ann. ch. phys. [3] XX, 84. — (6) Pogg. Ann. LVIII, 277; Breithaupt's Handb. der Miner. III, 749. — (7) Ann. des mines [4] VI, 325; Rammelsb. Handw. 2. Suppl. 158. — (8) Ann. ch. phys. [3] XIV, 47; Rammelsb. Handwörterb. 3. Suppl. 123.

dafs der Greenovit eine Varietät des Sphen's ist. Seine Messungen stimmen im Wesentlichen mit denen von G. Rose, Levy und Phillips an Sphen gemachten überein. Die abweichenden Spaltungsrichtungen des Greenovits nach (⅜ P2) und — (2P2), wovon er die letztere übrigens auch an grünlich-gelbem Sphen vom St. Gotthardt beobachtete, hält er nicht für wesentlich, sondern für abhängig von den Lagerungsverhältnissen.

Hermann hatte den von Wöhler (1) im Pyrochlor von Miask gefundenen Thorerdegehalt in Abrede gestellt (2), wefshalb Wöhler seine Analyse durch Städeler wiederholen liefs, die Erde auf das Genaueste prüfte und Proben davon an Berzelius sandte. Nach beiden ist es wirklich Thorerde (3). — Hermann bleibt jedoch bei seiner früheren Behauptung (4). Weil er 5,57 pC. Zirkonerde, Wöhler aber keine fand, so scheint ihm der Pyrochlor durch Austausch isomorpher Bestandtheile verschiedene Zusammensetzung haben zu können. Wöhler habe selbst in einer Probe Pyrochlor von Brevig 5,15 pC. Thorerde, in einer andern gar keine gefunden. (Es ward in letzterer von den Basen überhaupt nur CaO und U_2O_3 bestimmt.) Die Säure (Tantalsäure) im Pyrochlor erklärt Hermann jetzt für Ilmensäure mit etwas Niobsäure und vielleicht auch Pelopsäure gemengt. (Vergl. bei Samarskit S. 1209.) Pyrochlor.

Peretz (5) hat in H. Rose's Laboratorium den schwarzen Yttrotantalit von Ytterby (spec. Gew. 5,67), im Wesentlichen mit gleichem Resultat wie Berzelius, analysirt. Yttrotantalit.

TaO_2	WO_2	YO	FeO	CaO	UO	MgO	CuO	Summe
58,65	0,60	21,25	6,29	7,55	3,94	1,40	0,40	100,08

Beim Glühen gaben Proben von verschiedenen Stufen Gewichtsverluste von 3,9, 4,86 und 5,54 pC., wobei das Mineral gelblich-braun und das spec. Gew. gröfser, als vor dem

(1) Pogg. Ann. XLVIII, 83; Berz. Jahresber. XX, 244. — (2) J. pr. Chem. XXXI, 94; Berz. Jahresber. XXV, 375. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXI, 264. — (4) J. pr. Chem. XL, 475. — (5) Berl. Acad. Ber. 1847, 224; im Ausz. J. pr. Chem. XLII, 143; Pogg. Ann. LXXII, 155.

Yttrotantalit. Glühen ward, nämlich zu 6,40. Rose hat die darin enthaltene Säure einer näheren Prüfung unterworfen. Sie ist Tantalsäure ganz von denselben Eigenschaften, wie die aus dem finnischen Tantalit. Die aus beiden dargestellten Chloride stimmten ebenfalls mit einander überein. Von Niob- und Pelopsäure ward keine Spur gefunden.

Auch Hermann (1) hat sich überzeugt, dafs die Säure in diesem Mineral Tantalsäure ist, woran er früher (2) wegen des zu niedrig erhaltenen spec. Gew. (4,05) gezweifelt. Wiederholte Versuche gaben dasselbe = 6,7. Er nimmt die Tantalsäure wie Niobsäure uud Pelopsäure zusammengesetzt = MO_2 an, und schreibt die Formel des Yttrotantalits 2 (YO, ŬO), TaO_2.

Euxenit und Polykras. Scheerer (3) erhielt unter der Bezeichnung Yttrotantalit ein Mineral, welches bis auf das etwas höhere spec. Gewicht (4,73 bis 4,76) so sehr mit dem Euxenit von Jölster (4) übereinstimmt, dafs er es für identisch damit hält. Es findet sich in der Gegend von Tvedestrand in rothbraunem Orthoklas eingewachsen. Die Krystalle sind rhombisch; $P . \infty P . \infty \breve{P} \infty . m \bar{P} \infty$ (m = 2 ?). Nach annähernder Messung ist $\infty P = 140^\circ$; $P = 152^\circ$ (beide im brachyd. H. S.) Die Analyse, mit wenig Material angestellt, gab:

Metallsäure	YO	ŬO	CeO	FeO	HO	Summe
53,64	28,97	7,58	2,91	2,60	4,04	99,74

Die Metallsäure erwies sich als ein Gemenge von Tantalsäure, Niobsäure und Pelopsäure, erstere vorherrschend. Im Euxenit von Jölster fand Scheerer ebenfalls Pelopsäure neben Niobsäure. Dafs keine Tantalsäure darin sei, hatte er schon früher angegeben (5). Dasselbe gilt vom Polykras (6), welchen Scheerer wegen der Gleichheit in Krystallform und Aehnlichkeit in den übrigen Eigenschaften auch mit dem Euxenit zu vereinigen geneigt ist.

(1) J. pr. Chem. XLIV, 207. — (2) J. pr. Chem. XXXVIII, 102. — (3) Pogg. Ann. LXXII, 566. — (4) Pogg. Ann. L, 149; Berzelius' Jahresber. XXI, 179. — (5) Berzelius' Jahresber. XXVI, 374. — (6) Pogg. Ann. LXXII, 568.

Die geringen Unterschiede entsprechen nach ihm dem verschiedenen Gehalt an isomorphen Bestandtheilen.

Folgende Varietäten von Columbit wurden untersucht: I. Columbit aus Nordamerika, von Grewinck. Spec. Gew. von Stücken = 5,323, von Pulver = 5,320 (1). — II. Sibirischer, von Th. Bromeis (2). Spec. Gew. = 5,44. Mit Samarskit verwachsen; eine durch Afdeef an H. Rose gesandte Probe, in dessen Laboratorium beide vorstehende Analysen ausgeführt wurden. — III. Von Middletown in Nordamerika, von Hermann (3). Spec. Gew. = 5,80. Strich dunkel-nelkenbraun. — IV. Von Chanteloube (Limoges), einem neuen Fundort. Bestimmung und Analyse von Damour (4). Spec. Gew. = 7,64 bis 7,65. Amorph, bläulich-schwarz, mit glatten glänzend-schwarzen Bruchflächen und graulich-schwarzem Strich. Unschmelzbar. Vor dem Löthrohr mit Weinsteinkohle und Soda ein Zinnkorn gebend. Von Säuren nicht angegriffen. — V. Ebendaher von Damour (5). Rechteckige Prismen mit Abstumpfungsflächen und Winkeln wie am Columbit aus Baiern, sp. G. = 5,60 bis 5,727. Vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz im Reductionsfeuer eine bräunlich-gelbe Perle gebend. Von concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Columbit. (Tantalit.)

	I.	II.	III.	IV.	V.			
					a.	b.	c.	d.
Met. Säuren	80,06	78,59	78,22	—	78,44	78,88	78,90	77,92
TaO_2	—	—	—	82,98	—	—	—	—
WO_3	—	—	0,26	—	—	—	—	—
SnO_2	0,96	—	0,40	1,21	—	—	—	—
SiO_3	—	—	—	0,42	—	—	—	—
FeO	12,59	12,76	14,06	14,62	14,96	14,04	14,50	14,56
MnO	5,97	4,48	5,63	Spur	6,52	7,83	7,15	8,19
YO	—		—	—	—	—	—	—
CaO	—	0,75	—	—	—	—	—	—
MgO	—	3,01	0,49	—	—	—	—	—
CuO	0,44	0,04	—	—	—	—	—	—
PbO		—	—	—	—	—	—	—
U_2O_3	—	0,56	—	—	—	—	—	—
Summe	100,02	100,19	99,06	99,23	99,92	100,75	100,55	100,67

(1) Pogg. Ann. LXX, 572; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1847, 86; J. pr. Chem. XLI, 219. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 157; Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 118. — (3) J. pr. Chem. XLIV, 207. — (4) Ann. des min. [4] XIII, 337; im Ausz. Compt. rend. XXV, 670; J. pr. Chem. XLII, 451. — (5) Ann. d. min. [4] XIV, 423.

Columbit. No. V. d. der Tabelle war etwas verwittert, mit mattem Bruch.

Durch Uebersendung von ¼ Pfund amerikanischen Columbits durch Silliman ward H. Rose in Stand gesetzt, die darin enthaltene Säure genauer zu untersuchen. Es ist Niobsäure mit sehr wenig Pelopsäure. Von letzterer enthält der bairische Columbit vielleicht die Hälfte mehr, woraus sich dessen höheres spec. Gewicht erklärt. Im sibirischen Columbit ist fast reine Niobsäure; er enthält aufser ihr nur Spuren von Pelopsäure und kleine Mengen Wolframsäure, wovon auch die beiden ersteren etwas enthalten. — Von diesen Angaben weichen die Hermann's bedeutend ab. Aus dem niedrigen Mischungsgewicht und den Reactionen des Säuregemenges aus dem nordamerikanischen Columbit schliefst er auf einen vorherrschenden Gehalt an Ilmensäure, neben Pelopsäure und Niobsäure. Dieselben Säuren nebst etwas Wolframsäure, nur weniger Pelopsäure, soll das sibirische Mineral (spec. Gew. = 5,43 bis 5,73; Pulver dunkelbraun) enthalten. Eine Probe Columbit von Bodenmais (spec. Gew. = 6,29; Strich schwarz) enthielt fast reine Pelopsäure. Uebrigens glaubt Hermann, dafs seine Niobsäure, die man am reinsten aus Aeschinit erhalte, etwas anderes sei, als was Rose unter diesem Namen versteht. — Die allgemeine Formel der Columbite ist nach Hermann = 2 RO, 3 (IlO_2, NbO_2, PeO_2), die des Tantalits aus Finnland = 2 RO, 3 TaO_2. — Damour giebt für No. IV. dieselbe Formel. Die Gegenwart von NbO_2 und PeO_2 neben TaO_2 hält er nicht für wahrscheinlich wegen des hohen spec. Gewichts; dagegen vermuthet er dieselben im krystallisirten Columbit (No. V.).

Samarskit. (Uranotantal; Yttroilmenit.) Hermann gab bekanntlich an, in dem Yttrotantalit vom Ilmengebirge, den er jetzt Yttroilmenit nennt, die Säure eines neuen Metalls, des Ilmeniums, entdeckt zu haben (1). Das Mineral, von 5,614 bis 5,68 spec. Gew., gleicht, wie

(1) J. pr. Chem. XXXVIII, 91. 119.

auch Hermann angiebt, so sehr dem Uranotantal G. Rose's (1), dafs es von den sibirischen Mineralogen dafür gehalten und von Hermann an G. Rose gesandte Porben von diesem für identisch mit dem Uranotantal erklärt wurden. Nach Auerbach ist es isomorph mit Columbit. In von Samarski und von Afdeef erhaltenem Uranotantal, welcher nach H. Rose identisch mit dem Yttroilmenit, aber von geringerem spec. Gew. (= 5,39 bis 5,45) ist, hatte dieser nur Niobsäure und Wolframsäure gefunden. Titansäure, wovon der Yttroilmenit 5,9 pC. enthalten soll, fehlte. Eine neue Untersuchung des von Afdeef erhaltenen Minerals durch Peretz (2) unter H. Rose's Leitung gab: Samarskit

	Metallsäure	U_2O_3	FeO	YO	MgO	CaO u. MgO	Summe
1)	56,38	14,16	15,43	9,15	0,80	0,92	96,84
2)	56,00	16,70	15,90	11,04	0,75	1,02	101,41
3)	55,91	16,77	15,94	8,36	0,75	1,88	99,61

nebst Spuren von Kupferoxyd in 2). Das Mineral ward durch Schmelzen mit KO, 2 SO_3 aufgeschlossen, ist aber auch durch Digestion mit concentrirter Salz- oder Schwefelsäure zersetzbar. Bei näherer Prüfung der erhaltenen Metallsäuren wurden wieder nur Niob- und Wolframsäure gefunden, welche im Gemenge die von Hermann der Ilmensäure zugeschriebenen Reactionen zeigen. Rose stellt defshalb die Existenz der Ilmensäure und die Eigenthümlichkeit des Yttroilmenits ganz in Abrede. Den Uranotantal nennt er Samarskit, da der frühere Name wegen des fehlenden Tantalsäuregehaltes nicht mehr pafst. Wegen der Isormorphie des Samarskits mit Columbit scheint ihm das Uranoxyd des ersteren die Pelopsäure des letzteren zu vertreten, und defshalb Uranoxyd gleiche atomistische Zusammensetzung wie Pelopsäure, Niobsäure und vielleicht auch Tantalsäure zu haben; eben so dürfte nach Rose vielleicht die Yttererde

(1) Pogg. Ann. XLVIII, 555; G. Rose, Reise n. d. Ural II, 72. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 157; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1847, 131; Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 105. 129.

Samarskit. im Samarskit zum Theil das Eisen- und Manganoxydul ersetzen. Eine Entscheidung über die chemische Constitution des Samarskits, Columbits und Tantalits hält er jedoch für noch nicht an der Zeit.

In fortgesetzten Entgegnungen (1) behauptet Hermann die Verschiedenheit des Samarskits vom Yttroilmenit (dessen Formel er auf Grund seiner früheren Analyse [YO, FeO, UO], [IlO_2, TiO_2] annimmt), so wie die Eigenthümlichkeit der Ilmensäure, welche sich auch im Pyrochlor und Columbit vom Ilmengebirge, so wie im Columbit aus Nordamerika finden soll. Dagegen erklärt H. Rose (2) eine von Wöhler dargestellte Säure aus dem Pyrochlor von Miask ebenfalls für Niobsäure mit Tantalsäure, nebst etwas Wolframsäure und Pelopsäure, während der Unterschied im spec. Gewicht des Samarskits und Yttroilmenits daher rühren soll, dafs zu seinen Bestimmungen ungeglühtes, zu denen Hermann's geglühtes Mineral gedient habe. Durch Glühen werde dasselbe leichter.

Wolframiate. Wolfram. Kussin (3) analysirte den Wolfram von Zinnwald, und Kerndt (4) (unter H. Rose's Leitung) aufser diesem noch die Wolframe von 13 andern Fundorten, darunter 8 bis jetzt nicht analysirte (Nr. 2 bis 8 und 10). Breithaupt's Eintheilung des Wolframs in oligonen (mit röthlichbraunem Strich und 6,9 bis 7,1 spec. Gew.) und diatomen (mit schwarzbraunem Strich und 7,3 bis 7,5 spec. Gew.) erscheint durch diese Analysen begründet, indem die ersteren der Formel $2 (FeO, WO_3) + 3 (MnO, WO_3)$, letztere der Formel $4 (FeO, WO_3) + MnO, WO_3$ ziemlich scharf entsprechen. — Die Wolframsäure bestimmte Kerndt durch Schmelzen des Wolframpulvers mit kohlensaurem Natron, Fällen des Auszugs mit salpetersaurem Queeksilberoxydul und Glühen. Sie ward jedesmal mittelst Flufssäure auf Kie-

(1) J. pr. Chem. XL, 475. 476; J. pr. Chem. XLII, 129; J. pr. Chem. XLIV, 216. — (2) Pogg. Ann. LXXII, 469; Berl. Acad. Ber. 1847, 279; J. pr. Chem. XLII, 252; Pogg. Ann. LXXIII, 449. — (3) Rammelsberg's Handw. 3. Suppl. 127. — (4) J. pr. Chem. XLII, 81.

selsäure geprüft. In einigen Varietäten glaubte Kerndt einen geringen Gehalt von Niobsäure zu erkennen. Wolfram.

Kussin:

Wolfram von Zinnwald:

berechnet		gefunden		
$5 WO_3$	76,89	75,89	75,92	75,90
$2 FeO$	9,30	9,43	9,38	9,40
$3 MnO$	13,81	13,80	14,04	13,86
	100,0	99,12	99,34	99,16

Kerndt:

		Zinnwald		Lock Fell. Cumberland.	Neu bescheert Glück. Freiberg.	Huntington. Connecticut.	Trumbul. Connecticut.	Mäuseberg bei Neudorf. Harz.	Schlackenwalde.	Altenberg.
Spec. Gew.		1.		2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Körner		7,22		7,281	7,223	7,411	7,218	7,231	7,482	7,198
Pulver		7,23		7,239	7,229	7,486	7,269	7,230	7,535	7,189
berechnet:		gefunden:								
$5 WO_3$	76,89	76,34	75,62	75,96	75,83	75,47	75,76	75,80	75,68	75,43
$2 FeO$	9,30	9,61	9,54	9,53	9,20	9,58	9,73	9,78	9,56	9,64
$3 MnO$	13,81	14,20	14,85	14,49	15,56	14,26	14,49	14,41	14,30	14,90
	100,0	100,15	100,01	99,98	100,59	99,26	99,98	99,99	99,54	99,97

Kerndt:

		Ehrenfriedersdorf.	Nertschinsk.	Montevideo.	Chanteloube.	Harzgerode.	Godolphinsball. Cumberland.
Spec. Gew.		9.	10.	11.	12.	13.	14.
Körner		7,499	7,496	7,499	7,480	7,225	7,209
Pulver		7,540	7,503	7,513	7,510	7,228	7,230
berechnet:		gefunden:					
$5 WO_3$	76,82	75,85	75,64	76,02	75,82	75,90	75,92
$4 FeO$	18,59	19,26	19,55	19,20	19,32	19,24	19,35
$1 MnO$	4,59	4,89	4,80	4,75	4,84	4,80	4,73
	100,00	100,00	99,99	99,97	99,98	99,94	100,00

Kerndt hat den Wolfram auch krystallographisch untersucht. Seine Messungen (Hauptaxe : Makr. : Brachyd. = 0,8134 : 1 : 0,8659) stimmen nahe mit denen von Phillips überein; er hält ihn (wie G. Rose) für rhombisch, indem das hemiëdrische Auftreten der Octaëder-

Wolfram. flächen, sowie die ungleiche Beschaffenheit und Ausdehnung der vorderen und hinteren Flächen von $\frac{1}{2}$ $\bar{P}$ ∞, welche für die Annahme des monoklinometrischen Systemes bestimmten, nur dem Wolfram von einzelnen Fundorten (Zinnwald) eigen seien. Kerndt beobachtete am Wolfram von Zinnwald eine neue Zwillingsbildung mit Durchkreuzung, wie beim Kreuzstein, und 2 Verwachsungen in paralleler Stellung nach 0P und ∞$\bar{P}$∞.

Rammelsberg (1) analysirte ein braunrothes nadelförmiges Mineral von Schlaggenwalde, welches in Steinmark übergeht und mit Flufsspath und Apatit durchwachsen ist. Spec. Gew. = 6,45.

WO_3	FeO	MnO	CaO	Al_2O_3	SiO_3	Glühverl.	PO_5 u. Fl	Summe
67,05	6,72	19,73	3,02	1,01	1,08	0,78	0,61	100,0

Wolframbleierz. Kerndt (2) hat das Wolframbleierz von Zinnwald untersucht. Seine Messungen stimmen bis auf wenige Minuten mit denen Levy's überein. P = 131° 24′ 46″ (Mittelkanten); 99° 44′24″(Polkanten). Hauptaxe = 1,567. Er beobachtete P . $\frac{1}{2}$ P . P∞ . ∞P . 0P. Härte = 3$\frac{1}{2}$ bis 4. Spec. Gew. in Körnern = 8,103, als Pulver = 8,127. Strich fast farblos, etwas in's Gelbliche. Die Zusammensetzung nelkenbrauner Krystalle fand er = (PbO, CaO, FeO, MnO), WO_3.

	WO_3	PbO	CaO	FeO u. MnO	Summe
1)	51,43	47,12	1,26	0,31	100,12
2)	52,03	44,86	1,53	0,63	99,05
Rechnung	51,58	48,42	—	—	100,00

Molybdate. Gelbbleierz. John Brown (3) zerlegte Gelbbleierz (Fundort?) durch Digestion mit Ammoniumsulfhydrat. (Pb als PbO, C_2O_3 und Mo als MoS_3 bestimmt.)

	berechnet	gefunden
PbO	61,48	60,23
MoO_3	38,52	39,19
	100,00	99,42.

(1) Rammelsberg's Handwörterb. 3. Suppl. 127. — (2) J. pr. Chem. XLII, 81. — (3) Phil. Mag. [3] XXXI, 253; J. pr. Chem. XLII. 432.

Bei der Wiederaufnahme einer verlassenen Grube, Mina grande, bei San Yago in Chili fand sich ein etwa 0,5 Meter mächtiger Gang von schmutzig gelbem derbem Pyromorphit (I), dessen häufige Höhlungen eine braunschwarze erdige Masse enthalten (II), welche öfters auch dichte Warzen von bräunlichgelbem Strich bildet. Sie schmilzt schon in der Lichtflamme zur schwarzen Perle. Domeyko (1) analysirte beide. Vanadate. Vanadinhaltiger Pyromorphit.

	PbO	CuO	VO_3	AsO_5	PO_5	PbCl	SiO_3 ?	CaO	Al_2O_3 u. Fe_2O_3	Thon	HO	Summe
I.	58,3	0,9	1,8	11,5	5,1	9,0	—	7,9	1,1	2,0	1,1	98,7
II. a)	54,9	14,6	13,5	4,6	0,6	0,3	1,0	0,5	3,5	1,0	2,7	97,2
II. b)	51,9	16,9	13,8	4,6	0,6	0,3	1,3	0,5	8,4	1,5	2,7	97,0

Da in II a und b sich der Sauerstoff von PbO : CuO : VO_3 = 3,7 : 3,4 : 3,4 verhält, so glaubt Domeyko eine feste Verbindung von der Formel 6 PbO, VO_3 + 6 CuO, VO_3 annehmen zu dürfen.

Credner (2) hat den bisher ausschliefslich am Ural vorgekommenen Volborthit auf einem Brauneisensteingange des Gottlobs bei Friedrichsrode gefunden, verwachsen mit Pyrolusit und mit einem neuen Kupfermanganerz (Crednerit), oder als Anflug auf Psilomelan. Credner untersuchte I. blättrigen Volborthit (spec. Gew. = 3,495), II. feinkörnigen grauen (spec. Gew. = 3,86), und III. feinkörnigen, licht-zeisiggrünen. Volborthit.

	CuO	CaO	MgO	MnO	VO_3	HO	Unlösl.	Summe
I.	44,15	12,28	0,50	0,40	36,58	4,62	0,10	98,63
Rechn.	45,81	13,16	—	—	37,39	3,64	—	100,00
II.	38,27	16,65	0,92	0,52	39,02	5,05	0,76	101,19
III.	38,90	17,40	0,87	0,53	36,91	4,62	0,77	100,00
Rechn.	39,29	18,82	—	—	38,18	3,71	—	100,00

Credner stellt die allgemeine Formel 4 RO, VO_3 + HO auf (entsprechender 3 RO, VO_3 + RO, HO zu schreiben?). Bei I. ist RO = $\frac{2}{7}$ Kalk und $\frac{5}{7}$ Kupferoxyd, bei II. und III = $\frac{2}{5}$ des ersteren und $\frac{3}{5}$ des letzteren.

(1) Compt. rend. XXIV, 793; Ann. des mines [4] XIV, 145. — (2) Jahrb. Miner. 1847, 1. Hft.; Pogg. Ann. LXXIV, 546.

ähnliche Säure gleicht der aus finnischem Tantalit. Hermann bringt sie wie die Zinnsäure im Monazit als 2 RO, TaO_2 in Abzug, und stellt für den Monazitoid die Formel 5 (CeO, LaO), PO_5 auf. — Monazit und Monazitoid bilden nach Hermann heteromere Gemenge, welche ein spec. Gew. von 5,12 bis 5,25 haben. Ein solcher gemengter Krystall von 5,18 spec. Gew. gab : 22,70 PO_5 ; 3,75 TaO_2; 73,55 RO, und enthielt demnach nahe gleiche Theile von beiden Mineralien.

Alluaudit. Damour (1) beschrieb ein neues, dem Triphyllin verwandtes Mineral, welches Mathieu im Schriftgranit bei Chanteloube (Limoges) entdeckte. Es bildet grofse blättrige Massen von nelkenbrauner Farbe, welche nach zwei Richtungen vollkommen, nach einer dritten undeutlich spaltbar sind. Die Spaltungsflächen sind rechtwinklich aufeinander. In dünnen Splittern durchscheinend. Ritzt Flufsspath und wird von Stahl geritzt. Spec. Gew. = 3,468. Im Kolben decrepitirt es, und schmilzt vor dem Löthrohr unter Schäumen leicht zum nicht magnetischen Korn. In Salzsäure ist es leicht löslich und giebt dabei etwas Chlor.

	PO_5	Fe_2O_3	MnO	MnO_2	NaO	HO	SiO_3	Summe
Gefund.	41,25	25,62	23,08	1,06	5,47	2,65	0,60	99,73
Rechn.	42,63	23,38	26,63	—	4,67	2,69	—	100,00

Formel $= 3(\frac{5}{6} MnO, \frac{1}{6} NaO), PO_5 + Fe_2O_3, PO_5 + HO$.

Vivianit. Die Bildung von Vivianit betreffend vergl. S. 443.

Gibbsit. Hermann (2) ward durch seine Untersuchung des Hydrargillits (vergl. S. 1164) veranlafst, auch den Gibbsit zu analysiren, und fand, dafs Torrey und Thomson darin einen Gehalt von 36,87 pC. Phosphorsäure übersehen haben, wie seiner Zeit Davy, Klaproth, Gregor und John diese Säure im Wawellit übersahen. Die Zusammensetzung ist $= Al_2O_3, PO_5 + 8 HO$, was, wie Rammelsberg (3) bemerkt, die Zusammensetzung des

(1) Compt. rend. XXV, 670 ; Ann. des mines [4] XIII, 341 ; im Ausz. J. pharm. [3] XIII, 160 ; J. pr. Chem. XLII, 453. — (2) J. pr. Chem. XL, 32. — (3) Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 48.

künstlich, durch Fällen von Alaun mit phosphorsaurem Natron, dargestellten Thonerdephosphats ist.

	Al_2O_3	PO_5	HO	Rückstand	Summe
Gefunden I.	26,13	36,87	35,00	2,00	100,00
II.	26,66	37,62	35,72	—	100,00
Rechnung	26,38	36,65	36,97	—	100,00

Hermann erwähnt keiner Prüfung auf Fluor.

Durch zahlreiche Messungen (mit dem Reflexions-Goniometer) an Lazulith von Wehrau zeigte Prüfer (1), dafs derselbe nicht dem rhombischen, sondern dem monoklinometrischen Krystallsystem angehört. Seine Angaben sind : $\alpha = 88^\circ 2'$; Hauptaxe : Orthodiagonale : Klinodiagonale = 1,708 : 1 : 0,975; P = 99° 40′ und 100° 20′ (klinodiagonaler Hauptschnitt), 97° 30′ (orthodiagonaler Hauptschnitt), 135° 25′ (in der Basis); $P\infty = 120^\circ 20'$; $(P\infty) = 61^\circ 25'$; $\infty P = 91^\circ 30'$; $P\infty : 0P = 118^\circ 30'$. — Die flächenreichen Krystalle sind prismatisch durch Vorherrschen von + P, oder tafelförmig durch Vorherrschen von $-P\infty$. Sie sind ferner meist Zwillinge nach $\infty P\infty$, von rhombisch-pyramidalem Ansehen. Es kommen auch andere, nach $-\frac{3}{4}P$ zusammengesetzte vor. Der Lazulith besitzt nach Haidinger Dichroismus (2). Lazulith.

Rhodius (3) analysirte unter Will's Leitung I. den Phosphorochalcit von Rheinbreitbach und II. den Ehlit von Ehl bei Linz. (Der erstere in nierenförmigen Aggregaten mit hervorragenden, scharf ausgebildeten Krystallenden; in dünnen Splittern durchsichtig und smaragdgrün. Der letztere vorigem sehr ähnlich, nur etwas bräunlich und beim Erhitzen plötzlich in feine Fasern zerfahrend. Ettling). Beide sehr rein, namentlich ohne Arseniksäuregehalt. Phosphorochalcit und Ehlit.

	CuO	PO_5	HO	Summe
I.	70,8	20,4	8,4	99,6
Rechnung	70,64	21,36	8,00	100,0
II.	63,1	28,9	7,3	99,3
Rechnung	63,83	28,94	7,23	100,0

(1) Haidinger's Abhandl. (vergl. S. 1147) I, 169; Haiding. Berichte II, 226. — (2) Haiding. Abhandl. I, 175. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXII, 369.

Der Phosphorochalcit ist hiernach $3 CuO, PO_5 + 3 (CuO, HO)$, wie schon Kühn gefunden; der Ehlit aber $3 CuO, PO_5 + CuO, 2 HO$. — Da seine Analyse des Ehlits mit Berthier's (1) Analyse des Libethenits übereinstimmt, ist Rhodius geneigt, beide für identisch zu erklären; wer aber dieselben gesehen, wird Hausmann (2) beistimmen, dafs sie im Aeufseren zu sehr von einander abweichen, als dafs man sie vereinigen könnte. Kühn's (3) Kupferdiaspor, an den das Verhalten des Ehlits bei dem Erhitzen erinnert, enthält 69,61 pC. Kupferoxyd.

Uranglimmer. Werther (4) hat I. den Uranit von Autun und II. den Chalkolith von Gunnislake analysirt.

	PO_5	U_2O_3	CaO	BaO	CuO	SiO_3	Erdiges	HO	Summe
I.	14,00	63,28	5,86	1,03	—	—	—	14,30	98,47
II.a)	15,01	58,45	—	—	—	—	—	15,22	—
b)	13,52	57,20	—	—	—	—	0,61	15,55	—
c)	14,40	60,80	—	—	8,27	0,49	0,22	—	—

Die Analysen entsprechen der von Berzelius aufgestellten Formel; Werther schlägt aber die einfachere Formel $[(CuO, CaO) + 2 U_2O_3], PO_5 + 8 HO$ vor, weil er gefunden, dafs in einer von ihm neu entdeckten krystallinischen Verbindung $(2 U_2O_3, HO), PO_5 + 8 HO$ (vergl. S. 419) das basische Wasser durch Kochen mit basisch essigsaurem Kupferoxyd gegen Kupferoxyd ausgetauscht und so künstlicher Chalkolith dargestellt werden kann. (Vergl. auch S. 420). — Es verdient hier bemerkt zu werden, dafs Genth im Siebengebirge Uranit auf Holzstein fand (5).

Struvit. Ulex (6) fand bei wiederholter Untersuchung des Struvits einen Gehalt an Eisen- und Manganoxydul. Seine neuen Analysen führen übrigens zu der schon früher gefundenen Formel $NH_4O + 2 (MgO, FeO, MnO) + PO_5 + 12 HO$.

(1) Ann. des mines VIII, 334. — (2) Hausmann's Handb. d. Min. 2. Aufl. II, 1100. — (3) Ann. Ch. Pharm. LI, 125. — (4) J. pr. Chem. XLIII, 332. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 280. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 41.

	NH_3 und HO	MgO	FeO	MnO	PO_5	Summe
I.	53,62	15,50	1,11		28,90	99,13
II.	53,64	13,15	2,22	2,01	28,05	99,07
III.	53,76	18,46	3,06	1,12	28,56	99,96
IV.	54,62	11,72	4,15	1,94	27,24	99,67

Ammoniak und Wasser wurden nicht für sich bestimmt. — Ueber die Axenverhältnisse des Struvits vergleiche S. 28.

Der bekannte faserige Cölestin von Dornburg bei Jena enthält nach einer von Maddrell (1) in Rammelsberg's Laboratorium gemachten Analyse 54,731 pC. SrO, 1,416 CaO und 43,756 SO_3. Sulfate. Cölestin.

Fresenius (2) analysirte körnigen Schwerspath von Naurod bei Wiesbaden. Schwerspath.

BaO, SO_3	SrO, SO_3	Fe_2O_3	SiO_3	HO	Summe
89,47	1,85	0,29	8,15	0,08	99,84

Auf einer alten vermauerten Zeche des Bergwerks zu Rudain bei Königsberg in Ungarn fand Jurasky (3) das feldspathreiche und stark schwefelkieshaltige Gestein zwei Finger dick mit weifsem Haarsalz und Eisenvitriol überzogen. Auf Drusenräumen fanden sich kleine sechsseitige, nach Haidinger's Untersuchung optisch 2axige und monoklinometrische Täfelchen : $(\infty P \infty) . \infty P \infty . 0P . \pm P \infty$, mit 2 Winkeln von etwa 92°, die übrigen etwa 134°. Die Analyse ergab : Haarsalz.

Al_2O_3	FeO	SO_3	HO	Unlösl.	Summe
14,30	2,15	36,75	44,60	2,01	99,81

was nach Abzug des Eisens als Eisenvitriol zu der bekannten Formel Al_2O_3, 3 SO_3 + 18 HO führt.

Haidinger (4) beschrieb und benannte ein von Schwind zu Ischl entdecktes und als neu erkanntes Mineral. Es kommt in zollgrofsen krystallinischen Massen mit Löweit.

(1) Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 36. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXIII, 390. — (3) Oestr. Blätter für Lit. 1847, 434; Haid. Ber. (vergl. S. 1147) II, 332; Jahrb. Miner. 1847, 848. — (4) Abhandl. der K. Böhm. Ges. d. W. [5] IV; Haid. Ber. II, 266.

Löweït. grofsblättrigem Anhydrit verwachsen vor. Es ist undeutlich spaltbar nach einer tetragonalen Pyramide mit Seitenkanten von etwa 105° 2′ und Endkanten von etwa 111° 44′, wonach die Hauptaxe = 1,3 ist. Deutlicher spaltbar ist es nach ∞ P und ∞ P ∞, deutlich nach 0 P. Optisch einaxig. Strahlenbrechung doppelt: O = 1,491, E = 1,494; O-Axe attractiv. Glasglänzend, gelblich-weifs bis honiggelb. Härte = 2,5 bis 3; spröde. Spec. Gewicht = 2,376. Geschmack schwach salzig-zusammenziehend. Zusammensetzung nach Karafiat:

NaO	MgO	SO_3	HO	Fe_2O_3 u. Mn_2O_3	MnO	Summe
18,97	12,78	52,35	14,45	0,66	Spur	99,21

Es ward etwas weniger Natron und Magnesia erhalten, als die Schwefelsäure zur Sättigung erfordert. Von dieser ausgehend erhält man 39,38 MgO, SO_3, 46,45 NaO, SO_3 und 14,45 HO, entsprechend der Formel 2 MgO, SO_3 + 2 NaO, SO_3 + 5 HO. Doch dürften auf 1 Aeq. des Doppelsalzes eher 2 HO anzunehmen sein, in der Voraussetzung, dafs das Salz den Ueberschufs angezogen habe. Vielleicht ist John's Blödit (1) identisch mit Löweït.

Medjidit. Lawrence Smith (2) fand auf Uranpecherz von Adrianopel 2 neue Uranmineralien, wovon er das eine zu Ehren des Sultans Medjid, das andere nach Liebig benannte (vergl. S. 1226). Der Medjidit ist unvollkommen krystallinisch, durchsichtig, dunkel bernsteingelb. Bruchflächen harzartig glänzend. Härte = 2,5. (Spec. Gew. nicht angegeben.) Im Kolben Wasser gebend und dunkelgelb, geglüht schwarz werdend. Vor dem Löthrohr mit Flüssen Uranreaction zeigend. In verdünnter Salzsäure löslich, in Wasser nicht. Zusammensetzung: U_2O_3, SO_3 + CaO, SO_3 + 15 HO. (Das Detail der Analyse ist nicht angegeben.)

Schwefelsaures Kupferoxyd mit Kupferchlorid. Arthur Connel (3) untersuchte ein in feinen, nach Brooke dem hexagonalen Systeme angehörigen Nadeln

(1) Rammelsberg's Handwörterbuch, 3. Suppl. 27. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 253. — (3) Report of the British Association for 1847, 49; Edinb. new phil. Journ. XLIII, 244; J. pr. Chem. XLII, 453.

krystallisirtes Mineral von Cornwallis. Es ist durchscheinend, glasglänzend, dunkelblau, in feinen Fasern hellblau; unlöslich in siedendem Wasser, aber leicht löslich in Salpetersäure oder Salzsäure. Die qualitative Analyse ergab CuO, SO_3 und Cu Cl nebst wenig HO. Zur quantitativen Analyse war nicht Mineral genug zu erhalten. Es sind nur 10 Handstücke bekannt, wovon sich eines im British Museum befindet.

Haidinger (1) hat an den Tropfsteinen der sogenannten Galmeihöhle und der Frauenhöhle bei Neuberg in Steiermark beobachtet, dafs sich der Kalk aus dem Wasser zuerst in Form einer schleimigen bergmehlartigen Substanz absetzt, welche unter Vermittlung des kohlensäurehaltigen Wassers allmälig faserige, dann stängliche Structur und endlich die Beschaffenheit des vollkommen rhomboëdrischtheilbaren Kalkspaths annimmt. Wasserfreie Carbonate. Stalaktitenbildung.

Während seines Aufenthaltes auf Island hat Descloizeaux (2) Nachforschungen über das Vorkommen des Doppelspaths angestellt. Von der bekannten Reinheit findet er sich nur an einer einzigen (der von Robert angegebenen) Stelle in einer engen Schlucht am Eingang der kleinen Eskifiordur-Bucht, dem nördlichsten der beiden Zweige, in welche sich die Rödefiordur-Bucht endigt. Man sieht den Kalkspath nur auf einer Seite der Schlucht, wo er einen Raum von 17,8 Meter Länge und 4,2 Meter Höhe einnimmt, grofse Blasenräume eines schwarzen basaltähnlichen Gesteines erfüllend. In einem sehr grofsen dieser Räume befindet sich ein Block von circa 6 Meter Breite und 3 Meter Höhe, nach seinen ungefähren Umrissen ein einziges Rhomboëder R darstellend. Kalkspath.

Schnabel (3) analysirte Doppelspath von Brilon (I.); Hochstetter (4) weifsen krystallisirten Kalkspath von

(1) Wien. Acad. Ber. II, 202; Haiding. Berichte (vergl. S. 1147) IV, 358. — (2) Bulletin géologique [2] IV, 768; im Ausz. Jahrb. Miner. 1848, 590. — (3) Beilage zum Osterprogramm 1847 der Realschule zu Siegen, 11. — (4) J. pr. Chem. XLIII, 316.

Kalkspath. 2,702 spec. Gew. (II); Richter (1) weifsen schwefelwasserstoffhaltigen, Bleiessigpapier schwärzenden Kalkspath aus schwarzem, über Gyps gelagertem Kalkstein von Altenmarkt (III); Gibbs (2) zinkhaltigen Kalkspath aus den Galmeigruben von Olkucz (IV); und Monheim (3) desgleichen aus Galmeidrusen vom Altenberg bei Aachen (V und VI):

	CaO	MgO	FeO	ZnO	SiO_3	CO_2	HO	Summe
I.	55,30	0,13	—	—	—	43,52	1,07	100,02
II.	56,00	Spur	1,60	—	1,90	43,45	—	102,95
III.	56,10	—	—	—	—	43,80	0,10	100,00
IV.	50,76	0,85	0,51	4,07	—	43,81	—	100,00

	CaO, CO_2	FeO, CO_2	ZnO, CO_2	MnO, CO_2	SiO_3	Summe
V.	89,27	9,31	1,64	—	—	100,22
VI.	89,56	8,23	1,01	0,69	0,18	99,67

Sandstein von Fontainebleau. Die bekannten Kalkspathrhomboëder von Fontainebleau enthalten nach einer Analyse von Morlot (4) 58 pC., ja selbst bis zu 95 pC. mechanisch beigemengten Sand. Der geringe Rest von Kalkspath hatte also eine so grofse Krystallisationskraft geäufsert, dafs er die überwiegende Sandmasse zu bis zu 2'' grofsen Rhomboëdern geformt hat, unter Beibehaltung der Spaltbarkeit. Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man am Sandstein von Wallsee und Berg, dessen 1''' grofse Körner durch spaltbaren Kalk verkittet sind.

Ankerit. Siemianowsky (5) analysirte den Ankerit vom Rathhausberg in Salzburg. Zusammensetzung:

CaO, CO_2	MnO, CO_2	FeO, CO_2	Summe
85,83	13,36	1,10	100,29

Bitterspath. Ott (6) analysirte in Form von R . 4 R krystallisirten Bitterspath (I) von Kapnik (R = 106° 16', 4 R = 66° 5'; Härte = 3,5, spec. Gewicht = 2,89); Gibbs (7) grobkörnigen rhomboëdrisch spaltbaren carmoisinrothen Bitter-

(1) Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) II, 479. — (2) Rammelsb. Handwörterb. 3. Suppl. 62. — (3) Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 62. — (4) Haiding. Berichte II, 107. — (5) Haiding. Berichte I, 198; vergl. bezüglich der Structur des Ankerits Leydolt daselbst I, 115. — (6) Haiding. Berichte, II, 403. — (7) Pogg. Ann. LXXI, 564; J. pr. Chem. XLII, 458.

spath von Przibram (II), ausgezeichnet durch seinen Gehalt an CoO, CO_2, welches bis jetzt nur im Kalksinter von Riechelsdorf vorkam; Gerned (1) Rauhkalk von Beyenrode im Thüringerwald (III). Bitterspath.

	CaO	MgO	FeO	MnO	CoO	CO_2	Summe
I.	29,43	19,60	0,68	3,60	—	46,50	99,81
II. a)	31,72	16,63	1,36	—	5,17	45,12	100,00
b)	31,86	17,37	1,16	—	4,24	45,37	100,00
III.	28,93	23,46	3,48	—	—	42,45	98,31

Alle geben annähernd CaO, CO_2 + RO, CO_2.

Einen Magnesit aus Griechenland fand Brunner (2) zusammengesetzt aus: Magnesit.

MgO	CO_2	Al_2O_3 u. Fe_2O_3	Summe
51,026	49,492	Spuren	100,518

Auf Breithaupt's Veranlassung analysirte Fritzsche (3) den krystallisirten Mesitinspath von Traversella in Piemont (I), und auch Gibbs (4) analysirte denselben (II). Beide fanden ihn aus 2 (MgO, CO_2) + FeO, CO_2 zusammengesetzt, während Stromeyer nach brieflicher Mittheilung an Breithaupt (5) gleiche Aeq. von beiden Gliedern erhalten hatte. — Für einen Mesitinspath vou Thurnberg bei Flachau in Salzburg (IV) in Rhomboëdern von 107° 18′ und von 3,412 bis 3,417 spec. Gew. fand Fritzsche (6) jedoch dasselbe Verhältnifs, wie Stromeyer, wefshalb Breithaupt diesen Mesitinspath von den übrigen als eine besondere Species, Pistomesit, trennte. — Dem zwischen beiden vorigen stehenden Verhältnifs 5 (MgO, CaO, CO_2) + 3 (FeO, CO_2) entspricht nach Patera (7) der Mesitinspath, welcher den Lazulith von Werfen begleitet (V). Derselbe ist spaltbar nach R (107° 10′), hellbraun und von 3,33 spec. Gewicht. Mesitinspath. (Pistomesit.)

(1) Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 26. — (2) Verhandl. der Schweiz. naturf. Gesellschaft in Winterthur, 1847; Jahrb. Miner. 1848, 482. — (3) Pogg. Ann. LXX, 146. — (4) Pogg. Ann. LXXI, 566. — (5) u. (6) Pogg. Ann. LXX, 146. — (7) Oestr. Blätter f. Literatur, 1847, 363; Haiding. Berichte (vergl. S. 1147) II, 296; Haiding. Abhandl. I, 175; Jahrb. Miner. 1848, 65.

	I.	II.	III.	IV.	V.
FeO	24,18	26,61	35,13	33,92	27,37
MgO	28,12	27,12	20,66	21,72	26,76
CaO	1,30	0,22	—	—	—
CO_2	45,76	46,05	44,21	43,62	45,84
	99,36	100,00	100,00	99,26	99,97

Erdiges Mangancarbonat.

Kane (1) hat bei Glandree, Pfarrei Tulla, Grafschaft Clare in Irland unter einem auf *old red sandstone* ruhenden Torflager eine mehrere Zoll mächtige Lage erdigen kohlensauren Manganoxyduls gefunden. Das reinere gleicht in der Farbe dem künstlich dargestellten; meistens ist es aber gelbbraun von beigemengtem Torf. Die Analyse gab:

	MnO, CO_2	CaO, CO_2	FeO, CO_2	Thon u. Sand	Org. Mat., Wasser und Verlust	Summe
1)	74,55	Spur	15,01	0,33	10,11	100,00
2)	79,94	2,43	11,04	0,37	6,22	100,00

Eisenspath.

Rosengarten (2) untersuchte braunschwarzen krystallisirten Eisenspath (I) von der Wölch im Lavantthal, Kärnthen (zum Theil in Brauneisenstein übergegangen); Glasson (3) fast weifse Krystalle von Bieber in Kurhessen (II); Schnabel (4) Sphärosiderit aus dem Basalt der Grube Alte Birke bei Eisern unweit Siegen (III); Monheim (5) grüne Krystalle auf Brauneisenstein vom Altenberg bei Aachen (IV), von 3,60 spec. Gew. und hohem Kalkgehalt.

	FeO	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	CO_2	Unlösl.	Summe
I.	43,83	11,30	7,31	—	2,44	35,12	—	100,0
II.	53,06	—	4,19	1,08	2,23	38,37	0,48	99,41
III.	43,59	—	17,87	0,08	0,24	38,22	—	100,0

	$8(FeO,CO_2)$	$2(MnO,CO_2)$	$3(CaO,CO_2)$	SiO_2	Summe	
IV.	64,04	16,56	20,22	1,10	101,92	gefunden
	63,58	15,81	20,61	—	100,00	berechnet.

Eisen-Zinkspath. (Kapnit.)

Monheim (6) analysirte den von Breithaupt als

(1) Phil. Mag. [3] XXXII, 37; im Ausz. Pharm. Centr. 1848, 272. — (2) Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 112. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXII, 91; vgl. S. 443. — (4) Osterprogramm der Realschule zu Siegen 1847, 7. — (5) Verh. des naturhist. Vereins der preufs. Rheinl. 1848, 36; Jahrb. Miner. 1848, 585. — (6) Verh. des naturhist. Vereins der preufs. Rheinl. 1848, 36; Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 131.

besondere Mineralspecies »Kapnit« aufgeführten eisenhaltigen Zinkspath von Altenberg bei Aachen.

	Spec. Gew.	ZnO,CO_2	FeO,CO_2	MnO,CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Galmei	Summe
1)	4,09	71,08	23,98	2,58	2,54	—	—	100,18
2)	4,15	60,35	32,21	4,02	1,90	0,14	2,49	101,11
3)	4,00	58,52	35,41	3,24	3,67	—	0,48	101,32
4)	4,04	55,89	36,46	3,47	2,27	—	0,41	98,50
5)	4,00	40,43	53,24	2,18	5,09	—	—	100,94
6)	—	28,00	67,00	—	5,00	—	—	100,00

Da der Eisengehalt, wie zu erwarten stand, sehr wechselnd ausfiel, so hält Monheim die Annahme einer besonderen Spezies für unzulässig, und schlägt für die hellgrünen zinkreichen Varietäten die Benennung Zinkeisenspath, für die dunkelgrünen oder durch Oxydation des Eisens braun gewordenen Varietäten die Benennung Eisenzinkspath vor.

Monheim untersuchte auch durch gröfseren Mangangehalt ausgezeichnete Zinkspathe von Aachen. I. hellgrüne Rhomboëder, spec. Gew. = 403, II. dunkelgrüne, spec. Gew. = 3,98, beide (1) vom Herrenberg; III. gelblich-weifse vom Altenberg (2), spec. Gew. = 4,20. Mangan-Zinkspath.

	ZnO,CO_2	MnO,CO_2	FeO,CO_2	MgO,CO_2	CaO,CO_2	SiO_3	HO	Galmei	Summe
I.	85,78	7,62	2,24	4,44	0,98	0,09	Spur	—	101,15
II.	74,42	14,98	3,20	3,88	1,68	0,20	0,56	—	98,92
III.	84,92	6,80	1,58	2,84	1,58	—	—	1,85	99,57

Unter der Benennung Nickelsmaragd beschrieb Silliman d. j. (3) ein den amerikanischen Mineralogen seit 1846 unter dem Namen grünes Chromoxyd bekannt gewesenes Mineral (4) von Texas, Lancaster-County in Pennsylvanien, wo es als tropfsteinartige Rinde auf Chromeisenstein vorkommt. Es ist amorph, mit unebnem, etwas schuppigem Bruch; Härte = 3 bis 3,5; spec. Gew. = 2,57 bis 2,693; es ist stark glasglänzend, smaragdgrün mit gelblich-grünem Strich. Im Kolben erhitzt giebt es Wasser und wird schwärzlich-grau. Es ist leichtlöslich in Salzsäure unter Brausen und Hinterlassung von etwas Chromeisen. Bei einer ersten Analyse übersah Silliman den Kohlensäure- Wasserhaltige Carbonate. Nickelsmaragd.

(1) Verhandl. des naturhist. Vereins der preufs. Rheinl. 1848, 171. — (2) Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 131. — (3) Sill. Am. J. [2] VI, 248. — (4) Proceed. of the Boston nat. Hist. Soc. 1846, No. 18.

gehalt und bestimmte das Mineral als NiO, 2 HO (1). Die Zusammensetzung ist = NiO, CO_2 + 2 (NiO, 3 HO).

	NiO	CO_2	HO	Summe
Gefunden .	58,82	11,69	29,49	100,00
Rechnung .	59,73	11,66	28,61	100,00

Hydro-Nickelmagnesit. Ein hierher gehöriges, an gleichem Fundort auf Serpentin vorkommendes Mineral, welches aufser den obigen Bestandtheilen noch Magnesia enthält, nennt Shepard (2) Hydro-Nickelmagnesit. Es konnte nur qualitativ untersucht werden.

Liebigit. Lawrence Smith (3) entdeckte auf Uranpecherz von Adrianopel ein neues Uranmineral, und benannte es zu Ehren Liebigs. Warzenförmige, nach einer Richtung deutlich spaltbare, mit prächtig apfelgrüner Farbe durchsichtige Massen. Härte = 2 bis 2,5. Spec. Gew. nicht angegeben. Giebt im Kolben Wasser und wird dabei grau. Wird in der Glühhitze schwarz, kalt wieder oranienroth, in stärkerer Hitze bleibend schwarz. Giebt mit Flüssen Uranreaction. Ist in Salzsäure unter Brausen löslich. Zusammensetzung nach dem Mittel aus zwei mit sehr wenig Mineral ausgeführten Analysen = U_2O_3, CO_2 + CaO, CO_2 + 20 HO.

	U_2O_3	CaO	CO_2	HO	Summe
Gefunden .	38,0	8,0	10,2	45,2	101,4
Rechnung .	36,3	7,1	11,1	45,5	100,0

Aurichalcit. A. Connel (4) untersuchte ein blättriges blafsgrünes perlmutterglänzendes Mineral von Matlock.

ZnO	CuO	CaO MgO	CO_2 HO	Summe
42,5	32,5	Spuren	27,5	102,7

Nach seiner Zusammensetzung gehört das Mineral zum Aurichalcit oder zum Buratit. Da Connel die Kohlensäure nicht für sich bestimmte, so erscheint die von demselben aufgestellte Formel 2 (ZnO, CuO), CO_2 + HO zweifelhaft.

Borate. Boracit. Beim Aufsäubern eines Bohrlochs zu Stafsfurth ward eine verhältnifsmäfsig grofse Menge eines dem Kalkstein ähnlichen Minerals aus einer Tiefe von etwa 1400 Schuh zu Tage gefördert, welches Karsten bei näherer Unter-

(1) Sill. Am. J. [2] III, 407; Jahrb. Miner. 1848, 587; Pogg. Ann. LXXIII, 154. — (2) Sill. Am. J. [2] VI, 250. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 253. — (4) Edinb. n. phil. Journ. XLV, 36; J. pr. Chem. XLV, 454.

suchung als derben Boracit erkannte (1). Die Oberfläche der Stücke erschien zerfressen und zuweilen mit kleinen Steinsalzkrystallen besetzt, der Bruch dicht und eben. Farbe schneeweiſs, an der Luft gelblich werdend. Härte = 4,5; spec. Gew. = 2,9134. Unter dem Mikroskop erschien das Mineral amorph, das Pulver ward aber bei dem Erwärmen auf einer Metallplatte pyroelektrisch, wie das des krystallisirten Boracits (2). Die Analyse gab: 29,48 pC. MgO, 69,49 BO_3 und 1,03 FeO, CO_2 nebst Spuren von MnO und Fe_2O_3, HO. Karsten glaubt, daſs der Boracit wesentlichen Antheil an der Zusammensetzung des Staſsfurther Steinsalzgebirges habe, und erinnert mit Recht an das erhöhte Interesse, welches das Vorkommen von Boracit als Gebirgsart hinsichtlich der Borsäure-Exhalationen in Italien u. a. darbietet (3). Boracit.

Hankel (4) hat eine Reihe Versuche angestellt, wodurch er darlegt, daſs der von ihm schon früher beobachtete, allein von P. Rieſs und G. Rose (5) geläugnete Wechsel der Elektricitäten an den einzelnen elektrischen Polen des Boracits sowie des Titanits bei dem Erwärmen allerdings Statt findet, und zwar selbst mit oftmaliger Wiederholung, sowohl bei steigender als sinkender Temperatur.

Fluoride. Chiolith. Da Hermann's (6) und Chodnew's (7) Analysen des Chioliths kein übereinstimmendes Resultat gegeben, so analysirte Rammelsberg (8) einen von G. Rose erhaltenen Chiolith (spec. Gew. = 3,003 bis 3,077) und Pearce unter Leitung Rammelsberg's einen von Crantz erhaltenen von 2,84 bis 2,89 sp. G. Es zeigte sich, daſs unter dem Namen Chiolith zwei äuſserlich ganz gleiche, aber verschieden zusam-

(1) Karsten's Arch. XXI, 2. 491; Berl. Acad. Ber., Jan. 1847, 14; Pogg. Ann. LXX, 557; J. pr. Chem. XL, 314. — (2) Report of the Brit. Assoc. 1847, Notices, 55. — (3) Pogg. Ann. LXXI, 243; vergl. Bischof, chem. u. phys. Geologie, I, Kap. 6. — (4) Pogg. Ann. LXXIV, 231. — (5) Pogg. Ann. LIX, 351. — (6) J. pr. Chem. XXXVII, 188; Berzel. Jahresber. XXVII, 230. — (7) Verhandl. der K. Russ. mineral. Gesells. zu Petersb. 1845—1846, 208; Rammelsberg's Handw. 3. Suppl. 31. — (8) Pogg. Ann. LXXIV, 314; im Ausz. J. pr. Chem. XLV, 455.

Chiolith. mengesetzte Mineralien von Miask erhalten werden. Rammelsberg's Analyse stimmt mit der von Chodnew, nachdem letztere nach Abzug von 0,59 K, 0,93 Mg, 1,04 Y? und 0,86 Glühverlust auf 100 berechnet worden, und führt zu der Formel 2 Na Fl + Al_2 Fl_3. Die Analyse Pearce's stimmt mit der von Hermann, und führt zu der Formel 3 Na Fl + 2 Al_2 Fl_3. (Die Resultate von Rammelsberg und von Pearce sind die Mittelzahlen aus je drei Analysen.)

	Rammelsb.	Chodnew	Rechnung		Hermann	Pearce	Rechnung
2 Na	27,68	27,48	27,40	3 Na	23,78	23,95	23,47
2 Al	15,75	17,01	16,32	4 Al	18,69	18,44	18,65
5 Fl	—	55,51	56,28	9 Fl	57,53	—	57,88
Summe		100,00	100,00		100,00		100,00

Es giebt demnach jetzt 3 verschiedene Verbindungen von Fluornatrium mit Fluoraluminium:

1) Kryolith	2) Chiolith Chodnew's	3) Chiolith Hermann's
3 NaFl + $Al_2 Fl_3$	2 NaFl + $Al_2 Fl_3$	3 NaFl + 2 $Al_2 Fl_3$

von welchen die mittlere vielleicht Nipholith (νίφω) zu nennen wäre.

Chloride. Steinsalz. Fehling (1) untersuchte Steinsalz von Wilhelmsglück bei Schwäbisch-Hall.

	NaCl	NaO, SO_3	CaO, SO_3	CaCl	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Thon u. Fe_2O_3	Summe
I.	99,97	—	0,02	—	—	—	0,01	100,00
II.	98,36	0,03	0,55	—	0,52	0,13	0,53	100,12
III.	98,81	—	0,11	0,02	0,16	0,15	0,80	100,05

Martinsit. Ein zu Stafsfurth erbohrtes Steinsalz gab nach 3 übereinstimmenden Analysen 90,98 pC. NaCl und 9,02 MgO, SO_3, was der Formel 10 Na Cl + MgO, SO_3 entspricht. Karsten (2) nennt dasselbe Martinsit.

Mendipit. Der Mendipit ist vor einigen Jahren auf der Grube Kunigunde bei Brilon in Westphalen gefunden worden. Rhodius (3) und Schnabel (4) haben dafür dieselbe Zusammensetzung erhalten, wie Berzelius:

(1) Fehling, chem. Unters. der Soolen der würtemb. Salinen, Stuttg. 1847; Würtemb. naturwissenschaftl. Jahreshefte, IV, 36; J. pr. Chem. XLV, 276. — (2) Berl. Acad. Ber. 1847, 16. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXII, 373. — (4) Osterprogramm der Realschule zu Siegen, Beilage, 1847, 10; Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 78.

	Pb Cl	2 Pb O	Summe
Rhodius	39,07	60,10	99,17
Schnabel	38,74	61,26	100,00

Nach Nendtvich (1) enthält der Bergtheer von Muraköz unweit Csáktornya in Ungarn weder in seiner festeren noch in seiner öligen Modification Sauerstoff, sondern hat im Ganzen dieselbe Zusammensetzung wie das Petrolen Boussingault's (C_5H_8); er enthält demnach kein Asphalten. Bergtheer.

Die Pseudomorphosen und deren Bildung betreffend sind mehrere Arbeiten erschienen. Für einen Auszug daraus, der auch nur entfernt Anspruch auf Vollständigkeit machen könnte, würde der uns in vorliegendem Bericht gestattete Raum nicht hinreichen, wefshalb wir uns auf den Literaturnachweis beschränken müssen : 1) Haidinger, Pseudomorphosen von Eisenoxyd; in dessen Abhandlungen II, 267 und in dessen Berichten IV, 1. — 2) Sillem, Beschreibung einer Reihe zum Theil neuer Pseudomorphosen; in Pogg. Ann. LXX, 565. — 3) Blum, Nachtrag zu den Pseudomorphosen des Mineralreichs. Stuttg. 1847.— 4) Bischof, Lehrbuch der phys. Geologie, II. Bandes 1. und 2. Abtheilung. Bonn (wie das ganze Werk von unschätzbarem Werth für die Bildungsgeschichte der einfachen und zusammengesetzten Mineralien).—5) Suckow, die Lehre von der Verwitterung im Mineralreich. Leipzig, 1848. Pseudomorphosen.

(1) Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) III, 271.

Chemische Geologie.

Allgemeines. Methodik chemisch-geologischer Forschung.

Die wichtigste Erscheinung der Jahre 1847 und 1848 im Gebiete dieser Wissenschaft ist G. Bischof's Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie (1). Es ist dies in der That das erste und bis jetzt das einzige Werk dieser Art in der gesammten Literatur, welches die chemisch-physikalischen Vorgänge in der Erdrinde, bei der Bildung der Gesteine, der Quellen, der Pseudomorphosen der Mineralien und der Metamorphosen der Felsarten, bei der Entstehung der Gänge, Erzlager u. s. w. zu seiner Aufgabe gemacht hat, frühere Erfahrungen in diesem Gebiete einer wissenschaftlichen Kritik unterwirft, und durch eine reiche Fülle eigner Versuche den in der letzten Zeit öfter betretenen Weg einer rationellen Einsicht in die Bildungs-, Entwicklungs- und Umwandlungsgeschichte der Erdrinde, ihrer geschichteten und massigen Gesteine vorgezeichnet und geebnet hat. Von den Quellen und Gewässern und ihrem chemischen Inhalte ausgehend, der nur das Product oder Educt eines Processes auf nassem Wege sein kann, sucht Bischof für alle diese Stoffe die Gesteine nachzuweisen, in

(1) Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie von Dr. Gustav Bischof. Bonn 1847 und 1848. (Des zweiten Bandes dritte Abtheilung ist noch nicht erschienen.)

welchen sie vorkommen, die Art und Weise, wie sie in einen aufgelösten Zustand versetzt und zu neuen Bildungen und Umbildungen verwandt worden sind. Ueberall stützt er sich auf Vorgänge, die noch unter unsern Augen vor sich gehen, und findet in diesen hinreichende Ursachen für die Umänderungen, die man in allen Gesteinen wahrnimmt. Er verfolgt jeden einzelnen Gemengtheil eines Gesteins bis zu seinem Ursprung, ermittelt mit seiner Entstehungsgeschichte auch die oft so complicirte Geschichte des Gesteins selbst, wobei er den pseudomorphen Mineralien seine hauptsächlichste Aufmerksamkeit widmet und dieselben zu der vorzüglichsten Stütze der Lehre von einer unendlich langsamen chemischen Umwandlung der Gesteine macht, welche uns einen tiefen Blick in das Wirken und Walten chemischer Kräfte in und unter der Oberfläche und dem durch sie bewirkten Zusammenhang der unorganischen mit der organischen Natur gestattet. Methodik chemisch-geologischer Forschung.

Der Umfang dieses Jahresberichtes verbietet hier weiter auf den Inhalt eines Werkes einzugehen, das seiner Reichhaltigkeit und Gründlichkeit wegen keines Auszuges fähig ist, das ohnehin als die erste Quelle der geologischen Chemie in den Händen eines jeden Geologen und Chemikers sein mufs.

Delesse (1) hat eine Methode angegeben, nach welcher sich die Volum- und Gewichtsverhältnisse der Gemengtheile einer Felsart leichter und genauer bestimmen lassen, als durch die mühsame Handscheidung, welche überdiefs wegen den zu geringen Unterschieden im spec. Gewicht nicht oft ausführbar ist. Die Methode dürfte indessen in der Praxis ihre grofsen Schwierigkeiten darbieten, und auch wohl in den meisten Fällen nur ein annäherndes Resultat geben. Sie gründet sich auf die von Delesse weiter ausgeführte Betrachtung, dafs sich in einer gleich- Bestimmung der Gemengtheile von Gesteinen.

(1) Arch. ph. nat. VI, 114; Ann. des mines [4] XIII, 379. 686; im Ausz. Compt. rend. XXV, 544; Naumann's Lehrbuch der Geognosie, I, 481.

Bestimmung der Gemengtheile von Gesteinen.

förmig gemengten Felsart die Volume der Gemengtheile unter einander verhalten wie deren Oberflächen p, p′, p″ . . . welche auf einer ebenen Fläche P (eines Parallelepipedums) sichtbar sind. Sind die spec. Gewichte d, d′, d″ . . . der Gemengtheile, sowie D der Felsart bekannt, so ergeben sich aus $\frac{p\ d}{P D} + \frac{p'\ d'}{P D} + \frac{p''\ d''}{P\ D} \ldots = 1$ die Gewichtsverhältnisse; man würde selbst die chemische Zusammensetzung der Felsart aus derjenigen der Gemengtheile nach

$$A = \frac{p\ d}{P D}\ a + \frac{p'\ d'}{P\ D}\ a' + \frac{p''\ d''}{PD}\ a'' \ldots .$$

berechnen können, worin A, a, a′, a″ einen chemischen Bestandtheil der Felsart und der Gemengtheile bedeutet. Um p, p′, p″, P zu bestimmen, legt Delesse auf eine eben geschliffene und (damit die Gemengtheile deutlicher sichtbar werden) vorher mit Oel getränkte Fläche der Felsart Goldschlägerhaut oder Durchzeichnenpapier, zeichnet die Umrisse der Gemengtheile nach, und illuminirt die Zeichnung, worauf dieselbe mit Gummi auf Staniol geklebt und mit der Scheere ausgeschnitten wird. Nach Entfernung des Papiers werden die Stücke gewogen und so p, p′, p″, P im Gewicht ausgedrückt erhalten. Auf diese Weise fand Delesse die Zusammensetzung folgender Felsarten nach Volum :

Rother ägyptischer Granit	43 A	9 B	44 C	4 D
Porphyrartiger (zum Theil) Granit von Choly (Vogesen)	45 E	2 F	52 C	1 D
Körnige Varietät desselben	43 E, F		55 C	2 D
Porphyrartiger Granit (Vogesen) . .	28 E	7 F	60 C	6 E
Porphyrartiger Granit (Vogesen) . .	11 E	5 F	80 G	4 D
Syenit vom Ballon	18 A	36 H	46 I	
Varietät desselben	17 A	34 H	49 I	
Grobkörniger Diorit	62 K	38 L		
Kugeldiorit (Corsica)	84 K	16 L		
Quarzporphyr (Vogesen)	11 E	73 M	13 C	3 N
Rother antiker Porphyr	11 F	87 O	2 L	
Melaphyr (Giromagny)	35 P	62 Q	3 R	
Porphiro verde antico	43 P	57 S		
Abart desselben	42 P	58 S		
Labradorreiche Abart	54 P	46 S		

A rother Orthoklas. — B weifser Feldspath mit Zwillingsbildung wie Albit. — C grauer Quarz. — D schwarzer Glimmer. — E weifser Orthoklas. — F röthlicher Oligoklas. — G Quarz mit den beiden Feldspathen und etwas Glimmer eine Grundmasse bildend. — H weifsgelber Andesit. — I Quarz mit Hornblende und etwas Glimmer. — K weifser Albit mit etwas Quarz. — L grüne Hornblende. — M weifsgelber Quarz und Feldspathgrundmasse. — N Pinit und Glimmer. — O kastanienbraune Grundmasse. — P grünlicher Labrador. — Q dunkelviolette Grundmasse. — R Kalkspathmandeln. — S grüne Grundmasse.

Eine an Thatsachen reiche Abhandlung über den Magnetismus der Mineralkörper und Felsarten und über die bedingenden Ursachen einiger Anomalien im Erdmagnetismus hat Fournet (1) geliefert, und daran beachtungswerthe Rathschläge in Bezug auf die Aufstellung magnetischer Instrumente geknüpft. — Nach Durocher (2) zeigen nur Granite selten Magnetismus, aber unter 38 Musterstücken von Dioriten, Trappen, Basalten, Trachyten und Laven wirkten 34 auf die Nadel, was von einem kleinen Gehalt an Eisenoxydul, von Titaneisen oder Magnetkies abzuhängen scheint, obgleich auch die Mehrzahl nicht magnetischer Gesteine Eisenoxyd an kochende Essigsäure abgiebt und durch Calcination röthlich wird. Magnetismus der Gesteine.

Rivot und Phillips (3) haben Untersuchungen über die electrische Leitungsfähigkeit der hauptsächlichsten Gesteine bei hoher Temperatur angestellt, die in Bezug auf die Rolle, welche die Electricität bei gewissen Arten von Erzgängen, besonders in Hinsicht ihres oft plötzlichen Anreicherns mit der Aenderung des Gesteins, geologische Wichtigkeit erhalten können; und sie gedenken ihre Untersuchung auch auf die Leitungsfähigkeit derselben Gesteine bei niederer Temperatur und bei der Dazwischenkunft von Wasser und einem hohen Druck auszudehnen. Die meisten Gesteine oder Mineralien der Erdrinde leiten die Electricität durchaus nicht bei einer gewöhnlichen Temperatur oder unterhalb der Rothglühhitze, und nachdem sie gänzlich ausgetrocknet sind. Die einzigen leitenden Mineralien bei gewöhnlicher Temperatur sind einige Schwefelmetalle, wie Bleiglanz, Eisenkies, Kupferkies, Schwefelantimon, und das Magneteisen. Dagegen leitet eine grofse Anzahl von Gesteinen die Electricität bedeutend, wenn sie mit Wasser imprägnirt oder wenn sie auf eine höhere Temperatur gebracht sind. Feuerfeste Thone sind Leiter bei gewöhn- Gangbildungen. Leitung der Gesteine für Electricität.

(1) Jahrb. Miner. 1848, 661. — (2) Compt. rend. XXV, 208; Jahrb. Miner. 1848, 209. — (3) Ann. des mines [4] XIV, 57.

Leitung der Gesteine für Electricität.

licher Temperatur, wenn sie nafs sind, Nichtleiter wenn sie ausgetrocknet sind, und sie bewahren die letztere Eigenschaft bei jeder Temperaturerhöhung. Diese Eigenschaft war sehr nützlich bei der Ausführung der Versuche selbst, indem sie den Einflufs der Tiegel und der feuerfesten Kitte auf die Leitungsfähigkeit der verschiedenen untersuchten Stoffe aufhob.

Indem wir auf die Abhandlung selbst verweisen, können wir hier nur noch die Reihenfolge der Gesteine aufführen, wie sie nach diesen Beobachtern in ihrer Leitungsfähigkeit abnehmen :

1. Schwarze Hornblende. 2. Chloritschiefer, parallel den Blätterdurchgängen. 3. Toadstone. 4. Rother Porphyr. 5. Elvan von Cornwall. 6. Chloritschiefer, senkrecht auf den Blätterdurchgang. 7. Rother gepulverter und geschmolzener Porphyr. 8. Schwarzer Augit. 9. Feldspathe (Orthoklas, Albit, Ryakolith). 10. Killas. 11. Glimmer. 12. Gneifs, Granit. 13. Quarz, weifser und grüner Augit, grüne Hornblende, Elvan von Freiberg. 14. Feuerfeste Thone, Kalk.

Schmelzversuche mit Felsarten.

Delesse (1) hat eine Menge Schmelzversuche mit Gesteinen vorgenommen, die geologisches Interesse besitzen. Manchmal kann ein Gestein mehrere Tage im Schmelzen erhalten werden, ohne die Wände des Tiegels zu verändern; doch machen die vulkanischen Felsarten davon eine Ausnahme, indem sie den Tiegel stark corrodiren und selbst durchbohren können — eine wichtige Thatsache, die den Unterschied in der Zusammensetzung der Laven erklärt, da sie leicht das benachbarte Gestein auflösen, und dadurch auch einen Durchbruch bewirken können. Die Wirkung auf den Tiegel erstreckt sich am häufigsten nicht einen Millimeter über die Berührungsfläche, und hier ist die letztere porcellanartig geworden. Es folgt hieraus, dafs die geschmolzene Masse ziemlich allgemein die mittlere Zusammensetzung der Felsart giebt, was auch Delesse durch vergleichende Analysen nachgewiesen hat.

(1) Arch. ph. nat. VI, 97; im Ausz. Compt. rend. XXV, 545; Instit. 1847, 339; Sill. Am. J. [2] V, 258; VI, 128; J. pharm. [3] XIII, 68; Pogg. Ann. LXXIII, 454; Jahrb. Miner. 1848, 336.

Veränderungen des specifischen Gewichts verschiedener Felsarten, wenn sie aus dem krystallinischen in den glasartigen Zustand übergehen.

(Zu S. 1235 gehörig.)

	Felsart.	Fundort.	Wasser pC.	Spec. Gewicht der Felsart	Spec. Gewicht des Glases
	Granit, Quarzporphyr.				
1.	Granit von mittlerem Korn, sehr quarzreich und nur hier und da Glimmerschüppchen enthaltend. .	La Roche in Berny (Côte d'or) . .	—	2,622	2,321
2.	Feinkörniger, quarzreicher Granit mit weifsem Orthoklas, Oligoklas und schwarzem Glimmer	Voly (Vogesen) . .	—	2,635	2,353
3.	Feinkörniger Granit	Vire (Calvados) . .	—	2,730	2,450
4.	Granit (Ch. Deville)	Bec d'Andoux . .	—	2,623	2,360
5.	Feinkörniger Granit	St. Honorine (Orne)	—	2,684	2,423
6.	Porphyrartiger Granit von mittlerem Korn mit rosenrothem Orthoklas .	Flamanille (Manche)	0,26	2,680	2,427
7.	Feinkörniger Granit	St.Brieue (Côt.d.Nd.)	0,55	2,751	2,496
8.	Quarzporphyr von grünlich-weifser Grundmasse mit Quarzkrystallen u. undeutlichen Krystallen v. Orthoklas	Montrenillon (Nièvre)	1,08	2,576	2,301
	Syenitischer Granit.				
9.	Syenit mit fleischfarbenem Orthoklas, weifsem Andesin, dunkelgrüner Hornblende und Quarz	Ballon de Servance (Haute Saône) .	0,70	2,700	2,447
10.	Syenit mit bräunlichem Orthoklas, rothem Andesin, dunkelgrüner Hornblende und Quarz	Coravillers (Haute Saône)	0,70	2,660	2,425
11.	Syenit mit bräunlichem Orthoklas, rothem Andesin, dunkelgrüner Hornblende und Quarz (Varietät des Vorigen)	Ebendaselbst . . .	0,70	2,643	2,478
	Granitporphyr.				
12.	Granitischer Porphyr nach Grüner	Rochotte bei Faucogney (H. Saône)	0,94	2,651	2,425
	Porphyr.				
13.	Rother antiker Porphyr von kastanienbrauner Grundmasse mit kleinen Krystallen von rosenrothem Oligoklas	Aegypten	0,29	2,763	2,486
14.	Brauner Porphyr (E. de Beaumont)	Kirchhof von Faucogney (H. Saône)	2,00	2,614	2,359
15.	Weifser Porphyr, Grundmasse eines Kalialbits und Quarz aus dem Uebergangsgebirge	Auxelle-Haut (Haut-Rhine)	1,99	2,662	2,418
16.	Grauer Porphyr m. Andesingrundmasse	Chagey (H.-Saône)	2,34	2,764	2,514
17.	Brauner Porphyr mit undeutlichen Feldspathkrystallen	Plancher-les-Mines (Haute-Saône) . .	1,01	2,633	2,423

	Felsart.	Fundort.	Wasser pC.	Spec. Gewicht der Felsart	Spec. Gewicht des Glases
	Diorit.				
18.	Dioritporphyr mit schön-tiefgrüner Grundmasse und ohne Quarz . .	Aegypten	1,81	2,921	2,679
19.	Grobkörniger Diorit mit dunkelgrüner Hornblende ohne Quarz	Chateau-Lambert (Haute-Saône) . .	1,40	2,799	2,608
20.	Diorit von mittlerem Korn mit schwärzlicher Hornblende ohne Quarz. .	Ebendas.	1,44	2,858	2,684
	Euphotid.				
21.	Variolith der Durance	—	2,29	2,896	2,288
22.	Euphotid mit bläulichtem Feldspath und smaragdgrünem Diallag . .	Rampans (Corsika)	2,68	3,100	2,664
23.	Euphotid mit Feldspathkrystallen und broncefarbigem Diallag	Mont-Genèvre . .	5,78	2,898	2,641
	Melaphyr.				
24.	Porphyr von Belfahy (Melaphyr von schwärzlich-grüner Grundmasse und grofsen grünlichen Krystallen von Labrador)	Belfahy (Haute-Saône)	2,14	2,775	2,604
	Trachyte.				
25.	Rosenfarbener wenig krystallinischer Trachyt (Ch. Deville)	Chahora-Berge	—	2,727	2,617
	Altvulkanische Gesteine, Basalte.				
26.	Alte Laven von blafs kastanienbrauner Farbe mit Krystallen von Anorthit	Vom Fufs des Hekla	—	2,844	2,718
27.	Schwarzer dichter Basalt mit Olivinkörnern.	Kaiserstuhl	—	2,931	2,814
28.	Basaltische Lava (Ch. Deville). .	Cône de l. Majorquin.	—	2,946	2,886
29.	Basalt des Pic de Logo (Ch. Deville)	Cap-Verdische Inseln	—	2,971	2,879
30.	Mandelstein mit Achaten	Oberstein (Pfalz). .	3,68	2,670	2,603
	Neue vulkanische Gebirgsarten, Laven.				
31.	Glasige Lava vom Pic (Ch. Deville)	Vom Pic Teneriffa .	—	2,570	2,464
32.	Neue Lava vom Ausbruch 1846, tiefer in's schwarze übergehender Farbe, körnig-krystallinischer Textur mit Höhlungen.	Hekla	—	2,762	2,678
33.	Dichter, schwarzer Obsidian mit muschligem Bruch	Ebendas.	—	2,388	2,349
34.	Grüne Lava (Ch. Deville) . . .	Vulkan von Chahora	—	2,486	2,466
35.	Bimsstein vom Pic (Abich) . . .	Teneriffa	—	2,477	2,456
36.	Obsidian vom Pic (Ch. Deville) .	Ebendas.	—	2,482	2,495
37.	Gelblicher Obsidian (Ch. Deville).	Los Pedros Blancas	—	2,383	2,476
38.	Minette (dunkelbraun, die einen Gang von 50 Centimetern im Syenit bildet)	Am Gestütegipfel d. Ballon d'Alsace . .	2,65	2,644	2,551

Was die Härte der gewonnenen Gläser anbelangt, so ist diese nicht so mannichfaltig, wie man nach den grofsen Unterschieden in ihrer Zusammensetzung erwarten könnte. Gläser von Graniten, granitischen Gesteinen, Quarzporphyren haben eine Härte = 7, Feldspathglas = 6, Porphyr und Dioritgläser gleich oder unter = 6, Euphotide, Basalte, neue Laven, Minetten unter Apatit = 5. Die Härte des Glases ist also allgemein um so gröfser, je reicher die Felsart an Kieselerde ist. Schmelzversuche mit Felsarten.

Das spec. Gewicht vermindert sich bekanntlich; wir theilen die Versuche von Delesse in der anliegenden Tabelle mit.

Das Wasser hält Delesse in fast allen diesen Gesteinen für chemisch gebunden; es verschwindet beim Schmelzen. Das spec. Gewicht der wasserhaltigen Feldspathe verringert sich bei der Calcination; also müsse auch das spec. Gewicht sich um so mehr verringern, je mehr wasserhaltige Feldspathe oder Wasser die Gesteine enthalten.

Die Glasmassen sind fast immer mehr oder weniger tief bouteillengrün, doch variirt die Farbe vom schwarzen bis zum grünlichen und weifsgrauen, je nachdem die Felsart reich oder arm an Eisen ist. Bald ist das Glas vollkommen homogen, bald sieht man kleine weifse Skelette aus Quarz, die sich nicht in der Masse auflösen, selbst wenn man sie mehrere Tage im Flufs erhält. Quarz ist nur sehr schwierig in Silicaten aufzulösen, selbst wenn man ihn lange in Contact mit feurigflüssigen Massen hält.

Delesse beschreibt auch das Aussehen der einzelnen Gläser, doch müssen wir in dieser Beziehung auf die Abhandlung selbst verweisen, und bemerken nur noch in Beziehung auf vulkanische Felsarten, dafs viele nach dem Schmelzen ganz gleiches Aussehen, und manche von ihnen dieselbe Dichtigkeit wie die künstlichen Gläser haben, da ja auch ihre Abkühlung in der Natur oft ebenso schnell vor sich gegangen ist.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind hauptsächlich, dafs, wenn Felsarten vom krystallinischen in den glasigen Zustand übergehen, sie eine Verringerung ihres specifischen Gewichtes erfahren, welche unter sonst gleichen Umständen um so gröfser ist, je mehr Kieselerde und Alkali, und welche um so kleiner erscheint, je mehr Eisen, Kalk und Thonerde sie enthalten. Wenn man die Felsarten nach der Ordnung der Verringerung ihres specifischen Gewichtes classificirt, so kommen die ältesten im Allgemeinen zuerst, die neuesten zuletzt, und immer ist die Verringerung des specifischen Gewichts beinahe in umgekehrter Ordnung zu der Schmelzbarkeit.

Blaue Farbe des Wassers und Eises.

In den mit weifsen Kieselinkrustationen ausgekleideten Becken der heifsen Quellen Islands ist das Wasser grünlich blau. Nach Bunsen (1) ist reines Wasser blau, und Abweichungen hiervon rühren immer von Beimengungen oder dem Reflex eines dunklen oder gefärbten Untergrundes her. Man sieht diefs, wenn man glänzende weifse Gegenstände auf weifsem Grunde durch eine Wasserschicht von 2 Meter Dicke, in einer inwendig geschwärzten Röhre enthalten, betrachtet, oder nur durch Sonnenlicht, welches durch eine solche Schicht gegangen ist, beleuchtet werden läfst.

Gangbildung.

Burat, welcher die Continuität aller bekannten Erzlagerstätten verschiedener Art nach der Tiefe zu annimmt (2), ist der Ansicht (3), dafs die Verschiedenheit der Erze in den oberen und unteren Tiefen der Gänge nicht von einer nachträglichen Umwandlung der ursprünglichen Gangausfüllung durch atmosphärische Einflüsse und unterirdisches Wasser herrühre, indem sich z. B. die Kiese in Oxyde, kohlensaure, phosphorsaure, arseniksaure u. a.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXII, 44; über denselben Gegenstand und die blaue Farbe der Grotte von Capri vergl. Melloni in Arch. ph. nat. V, 321; Literatur über Farbe der Gletscher und der aus ihnen kommenden Wasser vergl. diesen Jahresber. S. 202. — (2) Ann. des mines [4] XI, 27. — (3) Ann. des mines [4] XIII, 285.

Verbindungen verwandeln, sondern in einer grofsen Anzahl Gangbildung.
von Fällen gleichzeitig mit der Entstehung der Erzlagerstätten selbst sei. Hätten sie die erstere Entstehungsweise, so müfste sich nach Burat überall diese Umänderung finden, was aber nicht der Fall sei. Er kann auch nicht begreifen, woher die Menge Phosphorsäure rühre, die in mehreren Gängen den Bleiglanz bis auf 60 Meter Tiefe in phosphorsaures Blei verwandelte. Er hält vielmehr dafür, dafs diese Veränderungen das Resultat eines gemischten Einflusses unterirdischer Kräfte und der Niederschläge sind, während weiter in der Tiefe die Emanationen von nnten allein bestimmend waren. Diefs soll namentlich für die Galmeilagerstätten am Rhein und in Schlesien gelten; sie sind nach Burat hervorgegangen aus Sedimentablagerungen, welche die Producte unterirdischer Emanationen mit den Thonen schichteten.

Die unterirdischen Emanationen ändern sich, je mehr man sich von der Ursprungsstätte entfernt, und bilden auf diese Weise Zonen in den Erzgängen von verschiedener Natur.

Die Schwefelmetalle, Oxydule und vielleicht gediegene Metalle bilden die unterste bekannte Zone, die bisweilen an der Oberfläche in Gestalt eruptiver Erzlagerstätten erscheint; sie zeichnet sich aus durch den compacten und homogenen Zustand der Massen. (Eisenglanz der Insel Elba, Magneteisen von Taberg in Schweden, Eisenkiese in den Hornblendegesteinen von Toscana und Norwegen, gediegene Metalle in den Trappgesteinen u. s. w.)

Eine zweite Zone ist characterisirt durch den krystallinischen und geodischen Zustand der Mineralien, durch die Mischung und Mannichfaltigkeit der Arten und der Ganggesteine; hierher gehören fast alle Gänge. (Schwefelkies, Fahlerze, Bleiglanz, Blende, Rothgültigerz vom Harz u. s. w.) Sie sind ebenfalls durch Sublimation gebildet. Sie erinnern an die Emanationen der heutigen Krater durch

Wasserdampf, sie sind Emanationen der unterirdischen Massen der ersten Zone.

Nach dem Tage zu finden sich in der dritten Zone Phosphate, Chlorüre, Arseniate, die krystallinischen oder haarförmigen Gediegenmetalle, und die erdigen Oxyde des sogenannten Eisenhuts oder des Gossan von Cornwall. Diese obere Zone hat eine mittlere Dicke von 50 Meter, im Maximum 100 Meter; die mittlere hat man mit 800 Meter nicht durchteuft, und die Dicke der unteren ist unbestimmt.

Versteinerungsprocefs.

Marcel de Serres und Figuier (1) erklären als nothwendige Bedingungen des Versteinerungsprocesses: Versenkung des Thierkörpers in Wasser und Gehalt dieses Wassers an überflüssigen Kalksalzen oder kieselsauren Salzen. Dann kommen die Beschaffenheiten der Thiersubstanzen selbst in Betracht; solche, die eine gröfsere Persistenz haben, sind meistens durch Kalk, und die vergänglicheren durch Kieselerde versteinert. Die Verfasser sind der Ansicht, dafs der Versteinerungsprocefs noch vor sich gehe, und theilen derartige Beobachtungen aus dem Mittelmeere, sowie vergleichende Analysen von Schalen von gegenwärtig daselbst lebenden Thieren, von jüngst versteinerten und solchen aus der oberen Tertiärformation mit, die wir unten wiedergeben. Liegen die Muscheln an der Küste, so werden sie nach und nach zerstört, aber nicht versteinert. In einiger Entfernung von der Küste verschwinden die Vertiefungen, Vorsprünge, Rippen u. s. w., in der Höhlung der Schalen sammelt sich Sand an, der immer mehr und mehr anhaftet und erhärtet und zufällig kleinere Schaalen mit einschliefst. Die Kalkmasse, welche sich bei fortschreitender Substitution in der ganzen Masse der Conchilien niederschlägt, äufsert nun eine Art von Centralattraction auf alle in dem in der Nähe befindlichen Wasser gelöste Salze, die sich nun sowohl aufserhalb wie innerhalb der Schaalen krystallisirt ansetzen. Solche oft sehr regelmäfsige Krystall-

(1) Edinb. new phil. Journ. XLIV, 50; Pharm. Centr. 1848, 257.

überzüge findet man namentlich aus kohlensaurem Kalk gebildet. Der ursprüngliche Kalk ist also verdrängt und von neuem ersetzt worden. Aber nicht alle Conchilien erleiden dieselbe Art von Verwandlung. Austern und Kammmuscheln nehmen die versteinernde Flüssigkeit vorzugsweise zwischen den Blättern ihrer Lamellen auf, wodurch sie fester und steinähnlicher werden als im frischen Zustande; bei einigen mit dünnen Klappen werden die Schalen mit einem Kalkkitte überzogen, der dieselben zusammenleimt, gerade wie sich diefs bei den vorweltlichen findet. Ostrea edulis ist oft mit Kalkspathkrystallen bedeckt, wodurch sie so dick, wie die in Gebirgsmassen versteinerten wird. Versteinerungsprocefs.

Ist der Versteinerungsprocefs vollendet, so findet man vom ursprünglichen Gebilde der Schalen keine Spur mehr. Wo solche versteinerte Muschelschalen in Wasser liegen, das faulende Substanzen enthält, da nimmt die Oberfläche sehr oft eine schwarze oder dunkelblaue Farbe an, die von Schwefeleisen herrührt, was sich aus dem Eisenoxydgehalte der Schalen und reducirten schwefelsauren Salzen bildet. Wie die Versteinerung von Conchilien fortdauert, so bilden sich auch immer noch muschelführende Sandsteine. Mit Sand überschüttete, mehr oder weniger versteinerte Muschelschalenmassen werden im mittelländischen Meere von einem Thon durchdrungen, der sie wie römisches Cement erhärten macht. Im Wasser liegende Metallmassen werden dabei ein Attractionscentrum für die Basen der im Wasser aufgelösten Salze, die sich mit dem Oxyd des Metalls, mit Muschelfragmenten und Sand zusammenkitten und den Anfang zu einer Felsbildung abgeben.

	Thierische Materie	Kohlens. Kalk	Kohlens. Magnesia	Schwefels. Kalk	Phosphors. Kalk	Eisenoxyd.
Ostrea edulis, lebend	3,9	93,9	0,3	1,4	0,5	Spur
Ostrea edulis, jüngst versteinert .	1,5	96,3	0,1	0,7	—	1,4
Ostrea hippopus, obere Tertiärformation	0,8	96,5	1,4	0,5	—	0,8
Pecten glaber, lebend	3,0	96,0	Spuren	0,7	0,3	Spuren
Pecten glaber, jünst versteinert .	0,9	97,3	0,8	0,5	—	0,5
Ein Pecten, obere Tertiärformation	0,7	96,7	0,4	0,8	—	1,4
Venus virginea, lebend	3,0	96,0	Spuren	0,3	0,1	Spuren
Venus virginea, jünst. versteinert .	0,6	99,2	—	0,2	—	—
Venus similis, obere Tertiärformat.	1,0	97,9	—	0,6	—	0,5
Pectunculus glycimeris und flamulatus, lebend	2,4	97,2	Spuren	0,4	—	Spuren
Pectunculus glycimeris und flamulatus, jüngst versteinert . .	0,7	99,0	—	0,3	—	—
Pectunculus pulvinatus, obere Tertiärformation	0,8	98,4	—	0,4	—	0,4
Cardium tuberculatum, lebend . .	2,0	97,8	Spuren	0,2	—	Spuren
Cardium tubercul., jüngst versteinert	0,8	98,7	Spuren	0,5	—	Spuren
Ein Cardium, obere Tertiärformat.	0,5	98,8	0,1	0,8	—	0,3

Versteinerungsprocefs.

Kuhlmann (1) sucht die Entstehung der Kieselinfiltrationen fossiler Muscheln dadurch zu erklären, dafs die Zersetzung des in allen Kalksteinen und in einer Menge anderer Felsarten vorhandenen kieselsauren Alkali's nicht nur durch die Kohlensäure der Luft, sondern auch durch das kohlensaure Ammoniak vor sich gegangen ist, welches das Resultat der Zersetzung des Thieres ist, das die Schale bewohnte. Vielleicht konnte das Ammoniak, nachdem es seine Kohlensäure abgegeben, um die Kieselerde vor ihrer Verbindung mit dem Kali zu trennen, unaufhörlich Kohlensäure aus der Luft anziehen.

Zinkspath als Versteinerungsmittel.

Müller in Aachen (2) berichtet über ein bis jetzt nicht bekanntes Versteinerungsmittel einer Koralle des Eifeler Kalkes, den Zinkspath aus den Galmeigruben am Herrenberg bei Stolberg. Nöggerath (3) fügt dazu noch einige Beispiele aus Tarnowitz und den Stolberger Gruben.

Bildung compacter Gesteine aus Infusorien.

Ehrenberg (4) theilt eine Beobachtung mit, um die

(1) Compt. rend. XXIV, 263. — (2) Verhandlungen des naturhist. Vereins der preufs. Rheinl. 1848, 143. — (3) Verhandl. des naturhist. Vereins der preufs. Rheinl. 1848, 144. — (4) Berl. Acad. Ber. 1846, 158; Jahrb. Miner. 1847, 115.

Umbildung von losen Infusorienlagern (Kieselguhr) in festes Gestein und zumal Halbopal ohne Zuziehung feuriger Kräfte zu erläutern. Er fand an einer gröfseren Form der Pinnularia Rhenana aus den rheinischen Braunkohlen von Rott und Geistingen, dafs sie stets mit vielen concentrischen Ringen augenartig erfüllt ist, die in den kleinen Zellen der Pinnularia etwa wie die Achatbildungen in den Mandelsteinen entstanden sein mufsten. Zuweilen waren alle Schalen ganz mit dergleichen concentrischen Augenbildungen erfüllt, zuweilen gab es nur einzelne im innern Raume. »In der Nähe der dort vorkommenden schichtenförmigen Halbopale war die Erfüllung im Uebergang mit der Verschmelzung, welche letzte den Halbopal ausmacht.« Von Inkrustation und gewöhnlicher Sinterung ist nirgends eine Spur vorhanden; der Vorgang des Processes in wohl erhaltenen Braunkohlenlagern schliefst jede Einwirkung hoher Temperaturgrade aus.

Einflufs der Cämentbildung auf Gesteinserhärtung.

Die Untersuchungen Kuhlmann's (1) über die Gegenwart von Kali oder Natron in den Kalksteinen der verschiedenen geologischen Epochen, namentlich in den hydraulischen Kalken, sowie in vielen anderen Gesteinen, die sich den älteren trefflichen Erfahrungen von Fuchs anschliefsen, sind auch von geologischem Interesse, indem sie die allgemeine Geltung des Cämentbildungsprocesses bei der Bildung und Erhärtung von Felsarten und Mineralien darthun und die Art der Agglutination der Conglomerate, Breccien u. s. w. durch sichere chemische Erfahrungen erläutern und versinnlichen. Kuhlmann hält die Gegenwart von Alkalien für die Bildung eines Kalksilicats für höchst wichtig, wenn auch nicht für wesentlich. Kreide mit einer Auflösung kieselsaurer Alkalien in Berührung gebracht, zersetzt sich zum Theil, es bildet sich kieselsaurer Kalk und kohlensaures Alkali; mangansaures Kali hat auf Kreide oder Gyps den Einflufs, dafs dieselben sich

(1) Ann. ch. phys. [3] XXI, 364; J. pr. Chem. XLII, 436; Arch. ph. nat. VI, 330; Compt. rend. XXIV, 263.

Einfluſs der Cämentbildung auf Gesteinserhärtung.

mit Manganoxyd imprägniren und eine beträchtliche Härte erlangen, während sich auf der Oberfläche Dendriten von Manganoxyd bilden, wie auf den natürlichen Steinen, Mergeln u. s. w. Auch Oxyde können die Rolle einer Säure in ihrer Affinität zum Kalk spielen; Kuhlmann fand, daſs diese Verwandtschaft hinreichend mächtig ist, um die löslichen alkalischen Verbindungen dieser Oxyde durch den Kalk zu zersetzen. Der kieselsaure Kalk, der die Kreide begleitet und sie in vielen Adern durchschwärmt, hat wohl keinen andern Ursprung als den der Infiltration einer Auflösung des kieselsauren Kali's oder Natrons. Die Gegenwart von etwas Kali in der Kreide giebt dieser Meinung groſses Gewicht. Die Infiltrationen der Kieselerde und ihre Krystallisationen in den Kalkfelsen, die Bildungen kieseliger und thoniger Bindemittel, die Feuersteine, die Achate, die versteinerten Hölzer u. s. w. beruhen auf denselben Reactionen.

Bei diesen Bildungen scheint auſser der allmäligen Zusammenziehung und Austrocknung des im Augenblicke seiner Entstehung in einem gelatinösen Zustande befindlichen kieselsauren Kalkes die Kohlensäure der Luft oder der Gewässer eine Hauptrolle zu spielen, indem sie das kieselsaure Kali in kohlensaures verwandelt. Wo in Thonerde Kali vorhanden ist, scheint durch die Berührung der Luft ein ähnliches Resultat einzutreten, indem die durch die Kohlensäure niedergeschlagene Thonerde durch langsame Zusammenziehung eine groſse Härte annimmt.

Nachdem durch Zersetzung erdiger Carbonate durch das kieselsaure Kali oder Natron sich erdige Silicate gebildet haben, so verlieren diese durch die Einwirkung der mit Kohlensäure oder alkalischen Bicarbonaten gechwängerten Gewässer in einigen Fällen den Kalk oder die Magnesia, und Kieselerde bleibt zurück.

Metamorphismus.

Fournet (1) hat bei einer Untersuchung der Gesteine der Vogesen die durch die plutonischen Gesteine bewirk-

(1) Bullet. de la société géolog. de France [2] IV, 220; Arch. ph. nat. V, 293.

ten Veränderungen einer näheren Untersuchung unterworfen. Indem er zu dem Resultate gekommen ist, dafs die Schichtgesteine der Vogesen zum Theil auf den feurig flüssigen Gesteinen geschwommen sind, und beide eine gegenseitige Einwirkung auf einander ausgeübt haben, bezeichnet er die Fälle, wo das Schichtgestein verändert wurde, mit dem Namen *Exomorphismus*; den Fall aber, wo die Veränderung das plutonische Gestein selbst betraf, nennt er *Endomorphismus*. Er bezeichnet als Metamorphismus.

exomorphische Gesteine :	endomorphische Gesteine :	normale Eruptivgesteine :
Schiefer, modificirte Sandsteine,	Porphyre, modificirt durch die Schiefer und Sandsteine,	Quarzporphyr,
Grüne Porphyre,	Thonsteinporphyr,	Granitischen Porphyr,
Schwarze Porphyre, übergehend in	braune Porphyre.	Rothen Eurit.

Wir müssen hinsichtlich weiterer Nachweisungen auf die ausführliche Abhandlung selbst verweisen.

Haidinger (1) hat den Metamorphismus der Gesteine zum Gegenstand einer ausführlichen Betrachtung gemacht, und ist dabei von der electrochemischen Anschauungsweise ausgegangen. Die Grundlage seiner Betrachtung ist die Bildung der Pseudomorphosen der Mineralspecies, mit denen die Gebirgsarten gleiche geognostische Stellungen haben. Er bringt dieselben in zwei Categorien. Bei der einen findet durch die alle Gesteine erfüllende und dieselben nach ihrer geognostischen Stellung sammt den in ihr aufgelösten Körpern durchströmende Gebirgsfeuchtigkeit eine electropositive Veränderung, eine Reduction, Statt, der Katode entsprechend, und Haidinger nennt sie *katogene Pseudomorphosen;* bei der anderen eine Oxydation, eine electronegative Veränderung, der Anode entsprechend und diese nennt er *anogene Pseudomorphosen.* Bei der Absetzung aufgelöster Bestandtheile in freie Räume, Drusen oder Gänge nimmt Haidinger eine Infiltration, Durchschwi-

(1) Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) IV, 102. 211; Haidinger's Abhandl. I, 305; Wien. Acad. Ber. II. Hft. 123; Jahrb. Miner. 1849, 213.

Metamorphismus.

tzung, aber keinen Eintropfungspunkt an. Je nach der geologischen Stellung mufs sich die Natur der Gebirgsfeuchtigkeit und die Art der Absätze aus derselben in der langen Zeit oft geändert haben. Die Bewegung der aufgelösten Materien folgt der Richtung des Stroms, wird aber auch durch chemische Verwandtschaft bedingt. An der Erdoberfläche ist der Oxydationsprocefs thätig, entfernt davon der Reductionsprocefs; in gewissen tieferen Schichten scheint das Kali wieder aufgenommen zu werden, während andere Stoffe daraus verschwinden, wodurch die Bildung des Kaliglimmers im Granit anstatt des Cordierits erklärt wird. Für die Gebirgsarten mufs es nach Haidinger unter der Erdoberfläche eine Ebene oder Linie geben, in welcher die Wirkung von der Oberfläche mit der aus dem erhitzten Innern sich berührt, welche freilich für die verschiedenen chemischen Veränderungen, die dort Statt finden, verschieden sind. Haidinger nennt diese Ebene den *Reactionshorizont* oder die *Reactionslinie*, mit Rücksicht auf die von Humboldt gegebene Definition vulkanischer Erscheinungen. — Zur Versinnlichung dicser Gegensätze in den Umbildungen führt Haidinger das Eisen in seinen Oxydations- und Schwefelungsstufen auf, die wir aber hier im Detail nicht weiter verfolgen können. Zur Bildung rother Thonschichten, rother Schiefer, rother Porphyre mufs der Reactionshorizont für das Eisenoxyd erreicht sein, wo das Hydrat entwässert wird; alles Gestein unter diesem ist wasserlos und von rother Farbe, alles darüber liegende enthält noch Wasser. Der Reactionshorizont für die Bildung des Eisenoxyds bestimmt nach Haidinger so ziemlich die untere Grenze der Wasserhaltigkeit der Gesteine überhaupt. Da aber von oben nieder der Druck stetig zunimmt, so mufs es über jenem auch einen Horizont für das Maximum des Wassers geben. Hier hat es wohl die gröfste Verwandtschaft für andere Stoffe, und hier könnten sich vielleicht die Scheerer'schen polymer-isomorphen Verbindungen bilden, wenn diese sonst wahrscheinlich wären.

Hier verdrängt das Wasser andere Stoffe, die von der Gebirgsfeuchtigkeit hinweggeführt werden, hier ist auch der Sitz der Mineralquellenbildung u. s. w. Wenn die Bildung von schwefelsaurem Kalk etwa bei der Dolomitisation gerade an der Grenze dieser Einflüsse vergeht, so wird im untern Theile Anhydrit, im oberen Gyps die Folge der ungleichen Einwirkung sein. Die Salzlösungen in der Nähe lösen auch den Theil der Kieselsäure auf, der durch die Reaction des Innern in einen aufgeschlossenen Zustand versetzt worden war; es kann nicht befremden, dafs dieselbe sich bald wieder absetzt, und Quarzgänge u. s. w. erfüllt. Aber auch die Festwerdung des Sandsteins begreift sich dadurch, indem die fortdauernde Veränderung die Basen hinwegführt, jedes Korn von Kieselmaterie umgeben und fester verbunden wird.

W. B. und R. E. Rogers (1) haben Versuche über Zersetzung und Auflösung von Mineralien und Felsarten durch reines und kohlensaures Wasser gemacht (Versuche, die bekanntlich schon früher von Struve, Forchhammer, Wiegmann u. Bunsen gemacht wurden), und zwar nach zwei Methoden : 1) indem das gepulverte Mineral einige Augenblicke auf einem Filter befeuchtet und ein Tropfen davon untersucht wurde; 2) indem etwa 40 Gran des gepulverten Minerals mit 10 Cubikzoll destillirtem, oder bei 60° mit Kohlensäure gesättigtem Wasser in eine Flasche gebracht und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wurden. Es wurden dazu die Feldspatharten, Glimmer, Leuzit, Analcim, Mesotyp, Skolezit, Schörl, Grünstein, Chalcedon, Obsidian, Lava, Gneifs, Hornblendeschiefer, Ackerboden, Chlorit, Talk, Serpentin, Steatit, Olivin, Hypersthen, Hornblende, Actinolith, Tremolit, Augit, Asbest, Kokkolith, derber und krystallisirter Epidot, Axinit, Prehnit, brauner Granat, Dolomit, Feuerstein, grünes Bouteillenglas, grünes deutsches

Zersetzung von Gesteinen durch Wasser.

(1) Sill. Am. J. [2] V, 401; Jameson's Journ. XLIX, 163; Jahrb. Miner. 1848, 740; Dingl. pol. J. CIX, 436; Pharm. Centr. 1848, 849.

Zersetzung von Gesteinen durch Wasser.

Glas, weifses böhmisches Glas, Wedgwood Kitt, chinesisches Porcellan, Anthracit, bituminöse Kohle, Lignit, Holzkohle, Asche von Kohle und Holz, Hölzer — benutzt. Bei der ersten Methode wurden alle Mineralien und Gläser durch kohlensaures Wasser theilweise zersetzt und aufgelöst; die meisten auch durch reines Wasser. Bei der zweiten Methode reichte eine Behandlung mit kohlensaurem Wasser während 48 Stunden und mit destillirtem Wasser während einer Woche oft schon hin, so viel Material zu gewinnen, als nöthig war, um eine quantitative Analyse zu veranstalten. Hornblende, Actinolith, Epidot, Chlorit, Serpentin, Feldspath, Mesotyp u. s. w. gaben 0,4 bis 0,1 ihrer angewandten Masse als Auflösung ab, bestehend in Kalk und Magnesia, Eisenoxyd, Alaunerde, Kieselerde und Alkali; dieses und die zwei ersten in Form von Carbonaten, das Eisen der Hornblende, des Epidots u. s. w. aus dem Zustand des Carbonats während der Abdunstung in Oxyd übergehend, das sich in braunen Flocken mit Kieselerde und Alaunerde am Boden ansammelt. So lieferten 40 Gran Hornblende während 48 Stunden bei 15° mit kohlensaurem Wasser digerirt und wiederholt geschüttelt 0,08 Kieselerde, 0,05 Eisen, 0,13 Kalkerde, 0,95 Magnesia und eine Spur von Mangan. Die meisten der genannten Mineralien, in einem Achatmörser zerrieben und mit reinem Wasser befeuchtet, geben eine bestimmte Alkalireaction. Talk- und Kalktalksilicate werden sehr leicht von kohlens. und selbst von reinem Wasser angegriffen, und diefs erklärt sehr einfach die Leichtigkeit, womit Pflanzen jene Erden aus einem Boden zu ziehen im Stande sind, der Kalk- und Talksilicate enthält.

Anthracit, bituminöse Kohle und Lignit geben bei der ersten Methode deutliche Beweise von anwesendem Alkali, während ihre Aschen keine geben, daher die Abwesenheit der Alkalien in diesen Aschen nur aus der hohen Temperatur erklärt werden kann, bei der diese Aschen sich bilden, nicht aber aus einem wirklichen Mangel der Kohlen an jenen Stoffen. Durch Abreiben von Holz mit kohlensaurem

Wasser zu einem feinen Pulver lassen sich die Alkalien und deren Carbonate auch in den Pflanzen nachweisen. Dagegen ist die Flüchtigkeit von Kali, Natron und ihren Carbonaten bei starker Rothglühhitze so grofs, dafs man auf dem Wege der Einäscherung oft wohl kaum die Hälfte des wirklichen Bestandes derselben erhalten dürfte (?).

Abhängigkeit der Quellenbestandtheile von der Höhe ihres Vorkommens und dem Terrain.

Grange (1) hat vergleichende Analysen der Wasser des Talk-, Anthracit- und Kreideterrains des Thales der Isère gemacht, aus denen sich einige merkwürdige Resultate ergeben. Die absolute Quantität der in den Wassern aufgelösten Salze vermehrt sich von dem Gipfel der Berge bis in die Ebene, dagegen wechselt ihre relative Menge. Die auflöslichen Salze, hauptsächlich die Chlorüre, vermindern sich, die unlöslichen oder wenig löslichen Salze, Gyps und kohlensaurer Kalk, vermehren sich dagegen. Die relative Menge der Chlorüre, der Sulfate und der Carbonate ist verschieden in den drei Terrainarten. Die Chlorüre herrschen im Kalkterrain vor und wechseln zwischen 25 bis 32 pC., in dem Anthracitterrain bilden sie nicht mehr als 10 bis 16 pC., in dem Kalkterrain nur 4 bis 8 pC. der in den Wassern aufgelösten Salze. — Die Sulfate finden sich beinahe in derselben Menge in dem Kalk- und Anthracitterrain, sie wechseln im ersten Falle von 24 bis 31 und im zweiten von 18 bis 37 pC. In dem Néocomien betragen sie nicht mehr als 5 oder 12 pC. der aufgelösten Salze. — Die Carbonate wechseln von 36 bis 47 pC. im Granitboden, von 48 bis 71 im Anthracitboden und von 83 bis 88 im Kreideterrain. — Die Sodasalze (Chlorüre und Sulfate) herrschen in dem Talkterrain vor und hauptsächlich in dem Anthracitterrain; die absolute Menge der Sulfate in diesem letzten Terrain ist viel höher. — Die Salze der Magnesia finden sich mit einer merkwürdigen Beständigkeit in dem Talkterrain und in dem Anthracitterrain, sie wechseln in relativer Menge von 19 bis 23 pC. in den granitischen Felsarten und Schiefern, und von 11 bis 23 pC. in dem Anthracitterrain.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXIV, 464.

Abhängigkeit der Quellenbestandtheile von der Höhe ihres Vorkommens und dem Terrain.

Die geologische Natur des Terrains erklärt diese Eigenthümlichkeit. Es mag noch bemerkt werden, dafs alle Quellen, die an der Berührung der granitischen Gesteine und der Kalkthonschiefer liegen, sehr magnesiareich sind, was von der Menge von Gyps und Dolomit herrührt, die man in allen diesen Gegenden findet.

G. Bischof (1) fand bei seinen Analysen von 33 Mineralquellen in den Umgebungen des Laacher Sees und von 38 süfsen Quellen, welche theils aus den krystallinischen Gesteinen des Siebengebirges, theils aus dem Porphyr bei Münster am Stein und am Donnersberg, theils aus dem Granit unterhalb Heidelberg bei Schriesheim und Weinheim kommen, dafs bei allen das kohlensaure Natron das vorwaltende unter den löslichen Salzen ist; Glaubersalz und Kochsalz fehlen zwar nie, betragen aber stets weniger, als jenes Salz. Die nur in Kohlensäure löslichen Salze sind: kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia und kohlensaures Eisenoxydul. Aus allen diesen Quellen entströmt mehr oder weniger kohlensaures Gas. Der Höhenunterschied der Quellen am Laachersee beträgt 500′ bis 800′, und die fixen Bestandtheile, namentlich die löslichen, nehmen mit zunehmender Höhe des Hervorkommens ab. Im Allgemeinen sind die an Bestandtheilen reichsten Quellen also auch die tiefsten und wärmsten; doch stehen Gehalt und Temperatur nicht in geradem Verhältnifs. Auch in der Eifel, im Nassauischen und in der Auvergne zeigt sich dieses Gesetz. Die in tiefen Thälern liegenden Mineralquellen sind am reichsten an fixen Bestandtheilen, während die zahllose Menge von Säuerlingen auf den Höhen meist nur kohlensaure Erden und Eisen und nur sehr wenige lösliche Salze enthalten.

Die qualitative Prüfung der genannten süfsen Quellen unternahm Bischof in der Absicht, die Salze kennen zu

(1) Verhandlungen der niederrhein. Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn, 5. Nov. 1846; Jahrb. Miner. 1848, 624.

lernen, welche die Basalte, Dolerite, Trachyte, Porphyre und Granite in den bezeichneten Gegenden enthalten. Als Resultat ergab sich, dafs die Hauptbestandtheile jener süfsen Quellen Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlornatrium sind, und dafs nur selten und nur da der Gyps auftritt, wo die Quellen ihren Lauf theilweise durch sedimentäre Gebilde nehmen. In den Basalten in den Umgebungen des Laacher Sees treten neben Chlornatrium schwefelsaure Salze und hauptsächlich schwefelsaures Natron auf, und in den Gesteinen, aus welchen die böhmischen Mineralquellen kommen, ist dieses Salz fast durchgängig das Vorwaltende. Da die süfsen Quellen aus dem Porphyr bei Münster am Stein dieselben Hauptbestandtheile enthalten, wie die dortigen und die Kreuznacher Soolquellen, so ist es höchst wahrscheinlich, dafs auch diese Quellen ihren Salzgehalt aus dem Porphyr ziehen. Es ist schon längst bekannt,, dafs diesen Quellen der sonst immer vorkommende Gyps fehlt. Bischof erklärt den Ursprung der Salze im Meere aus dem Auslaugen der Felsarten durch das atmosphärische Wasser, und stellt in dieser Beziehung einige Berechnungen an, wegen deren wir auf den Aufsatz selbst und auf Bischof's Werk verweisen müssen.

Abhängigkeit der Quellenbestandtheile von der Höhe ihres Vorkommens und dem Terrain.

M. J. Vogel (1) bespricht die Beziehungen der Mineralquellenbildung zur Gebirgsmetamorphose, indem er selbst die nahe der Erdoberfläche gebildeten Mineralwasser nicht als Produkte der Auslaugung allein betrachtet, sondern als integrirende Glieder der allgemeinen Gebirgsmetamorphose, da dieselben bald als Ursache, bald als Wirkung oder Coeffect der Gestein-Metamorphose erscheinen. Der Verfasser bezieht sich dabei auf den von Haidinger aufgestellten Unterschied der anogenen und katogenen Gebirgsmetamorphose, und betrachtet die in den oberen Stufen sich bildenden Mineralwasser, die vorherrschend Kalk-,

(1) Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) IV, 436. 448; Jahrb. Miner. 1849, 318.

Gyps-, Bitter-, Alaun-, Vitriol-, Schwefelwasserstoff- und Soolquellen sind und in Beziehungen zu den Oxydationsprocessen der anogenen Metamorphose stehen, als *anogene*, die Thermal- und Sauerquellen, als durch die Reductionen der katogenen Umwandlung erzeugt, als *katogene Mineralquellen.* Die ersteren ziehen ihren im Vergleich geringen Kohlensäuregehalt aus dem Durchsinken atmosphärischer Wasser durch die Humusdecke, aus der Verwandlung von Spatheisenstein in Eisenoxydhydrat, und verwandeln durch die Kohlensäure einfach-kohlensauren Kalk, Magnesia und Eisen in lösliche Bicarbonate, oder enthalten sie auch als einfache Carbonate. In Beziehung auf Thermal- und Sauerquellen huldigt der Verfasser nicht der Ansicht, dafs sie *im Allgemeinen* den vulkanischen verwandten Processen ihren Ursprung verdanken.

Gasentwickelung in Erzminen.

Daubrée (1) hat einige Beobachtungen über Gasexplosionen in dem Eisenrogenstein von Gundershoffen und Winkel, so wie in einem Kupferbergwerk von Giromagny mitgetheilt, da früher nur solche von Kohlenbergwerken bekannt waren. Wenn er es nicht für unmöglich hält, dafs sich in den Bergwerken — wie in denen von Giromagny, wo Eisenkiese und Blenden vorkommen, oder wo, wie in Gundershoffen und Winkel, das Eisen nicht vollständig oxydirt ist — durch langsame Wirkung das Wasser zersetzen und kleine Mengen Wasserstoffgas bilden kann, welches sich bei geringem Luftzug in der Höhe der Stollen ansammelt, so ist es ihm doch wahrscheinlicher, dafs das brennbare Gas Grubengas ist, welches sich in Gundershoffen aus den oberen bituminösen Liasmergeln, auf denen das Lager ruht, in Winkel aus bituminösen jurassischen Schichten, in den Uebergangsgebilden von Giromagny aus Anthracitlagern in dem benachbarten Gestein entwickelt.

(1) Ann. des mines [4] XIV, 33; im Ausz. Compt. rend. XXVI, 98; J. pr. Chem. XLIII, 398.

Fr. Schneider (1) erzählt ebenfalls ein Beispiel von schlagenden Wettern in Erzminen, und zwar von der Mathias-Büttnergründelgrube bei Felsö-Slovinka, wo 4 Bergleute verunglückten. Er leitet die Ansammlung der explodirenden Gase davon ab, daſs in Folge des Einsturzes eines Stollens der Wetterumlauf in jener Grube aufgehoben wurde. Wahrscheinlich bildeten sich die schädlichen Luftarten durch Zersetzung der Grubenwasser, des faulen Zimmerholzes und vielleicht auch durch vorhandenen Eisenkies. Gasentwicklung in Erzminen.

Eine sehr vollständige Zusammenstellung über Vulkane, Erdbeben und heiſse Quellen hat Daubeny (2) in der zweiten Ausgabe seines Werks gegeben. Vulkanische und pseudo-vulkanische Phänomene.

Bunsen (3) giebt uns eine Bildungsgeschichte der Thermen, Fumarolen und Solfataren, sowie eine von den früheren durchaus abweichende Erklärung der Geisir und übrigen Springquellen Islands. Zwischen ihnen und den thätigen Vulkanen der Insel besteht ein inniger Zusammenhang; beide folgen einer Hauptrichtung, nämlich der der vorzüglichsten Thäler und Höhenzüge, der Hauptgangsysteme sowie der vielen vulkanischen Spalten und Klüfte.

In den gegenseitigen Beziehungen des Palagonitgebirges zu den plutonischen Massen, die dasselbe durchdrungen haben und noch fortwährend bei der Eruption der noch thätigen Vulkane in Gestalt von Lavagängen und Schichten durchdringen, liegt der Ausgangspunkt dieser Erklärung.

Der Palagonittuff (4) ist das älteste Glied der Forma-

(1) Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) III, 224; Jahrb. Miner. 1849, 331. — (2) A description of active and extinct volcanos, of earthquakes and of thermal springs, with remarks on the causes of these phænomena, the character of their respective products and their influence on the past and present condition of the globe. London 1848. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXII, 1. — (4) Ueber den Palagonit, der eine Mineralspecies bildet (Ann. Ch. Pharm. LXI, 265), vergl. den mineral. Theil des Jahresber. S. 1193; ferner: Sartorius von Waltershausen, über die submarinen vulkanischen Ausbrüche des Val di Noto, in den Göttinger Studien, Gött. 1845, 402; Sandberger, geol. Verhältnisse des Herzogth. Nassau, Wiesbaden 1847, 81.

tionenreihe der Insel, und seine Bildung ist der des Trachyts und des in diesen übergehenden Klingsteins vorangegangen. Der ältere Trapp, ein in Mandelstein übergehendes doleritartiges Gestein, bezeichnet die dritte Hebungsperiode, bei der das Gestein in mächtigen Gängen aufstieg und sich seitlich in weit ausgedehnten parallelen Schichten in die Tuffmassen verbreitete. Der vierten Periode gehören die olivinreichen basaltartigen Erhebungen zu, und mit der fünften endlich, der der älteren und jüngeren Laven, schliefst die Reihe der plutonischen Hebungen ab.

Entstehung der Quellen. Die Quellen sind Meteorwasser, die auf die Hochebene des Innern fallen, oder von den Gletschern herrühren; ihr unterirdischer Lauf wird durch die der vulkanischen Hebungslinie entsprechenden Klüfte und Spalten unterbrochen, sie werden in eine Tiefe geführt, wo unter dem Einflufs der vulkanischen Bodenwärme Erhitzung und Dampfbildung erfolgt. Das Wasser, durch die vereinte Kraft der Dämpfe und des hydrostatischen Druckes gehoben, bricht dann in Thermenzügen hervor, die eine nordöstliche Richtung haben. Dafs es Meteorwasser sind, welche als Quellen wieder aufsteigen, ergiebt sich aus dem Stickstoff, welcher für sich oder mit anderen Gasen gemischt aus den Kochquellen aufsteigt, und zwar *nie in einem gröfseren Verhältnifs, als es die Diffusion der atmosphärischen Luft zum Wasser erheischt.* Auch fehlt dem Wasser nie ein geringer Gehalt an Ammoniaksalzen und organischen Extractivstoffen. Doch ist hiermit die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs auch der Wassergehalt des Palagonits in den Tuffen einen nicht unwesentlichen Antheil an der Dampfentwicklung aus den Suffionen, Geisirn und Vulkanen Islands hat. Dieses Wasser (17 pC.) erzeugt eine Dampfmenge, die bei 0° und $0^{m},76$ das 512,7fache Volumen des ursprünglichen Fossils einnimmt.

Stickstoff in den Quellen.

Mineralbestandtheile der Quellen. Die mineralischen Bestandtheile der Quellen kommen aus einer Wechselwirkung des ursprünglich reinen Wassers und der vulkanischen, mit diesen zu Tage kommenden Gase

auf die den Quellenboden constituirenden Gesteine, also besonders den Palagonit. Vor Allem ist ein grofser Gehalt an Kieselerde vorherrschend, und die Quellen lassen sich, wenn man die wenigen Säuerlinge auf dem westlichen Theile der Insel ausschliefst, in zwei Hauptgruppen theilen, von denen die eine die sauren, die andere die alkalischen Kieselerdequellen begreift. — Die ersteren gehören den eigentlichen Solfataren an, und sie verdanken ihre schwach saure Reaction gewöhnlich mehr einem geringen Gehalte an Ammoniak-, Natron- und Kali-Alaun, als unbedeutenden Spuren freier Schwefelsäure oder Salzsäure, und enthalten aufserdem schwefelsaure und chlorwasserstoffsaure Salze von Kalk, Magnesia, Natron, Kali und Eisenoxydul, ferner Kieselerde und schweflige Säure, oder an deren Stelle Schwefelwasserstoff. Sie sind besonders durch Quellenabsätze von Gyps und Schwefel charakterisirt, und bilden nur selten periodische Eruptionsquellen. — Die alkalischen Wasser dagegen sind die verbreitetsten, und bilden die periodischen Springquellen, sowie den gröfsten Theil der gewöhnlichen warmen und kochenden Quellen. Ihre äufserst schwache alkalische Reaction rührt von Schwefelalkalien und kohlensaurem Natron und Kali her, welche der Kieselerde zum Auflösungsmittel dienen und die für diese Quellen so charakteristischen Kieseltuffbildungen bedingen. Schwefelsaure und salzsaure Alkalien nebst Spuren von Magnesia sind die gewöhnlichsten Begleiter dieser Wasser. Mineralbestandtheile der Quellen.

Die mit dem Palagonit in Wechselwirkung tretenden vulkanischen Gase Islands bestehen aus schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff und mehr untergeordnet Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure. Vulkanische Gase.

Der Stickstoff gehört ursprünglich der Atmosphäre oder der organischen Natur an, wofür auch die Salmiakbildung am Hekla spricht, die sich daselbst bei einem neuen Lavastrome nur auf die Zone beschränkte, in welcher das Wiesenland von demselben überfluthet war (1). Die Fumarolen des

(1) Sartorius von Waltershausen (physisch-geographische Skizze

Vulkanische Gase.

Kraterrückens und der vier neuen Kratere gaben nur Schwefel, Salzsäure und schweflige Säure, ohne eine Spur ammoniakalischer Producte.

Die dem heifsen Boden entsteigende wässrige schweflige Säure löst den Palagonit auf, das Eisenoxyd tritt seinen Sauerstoff an die schweflige Säure ab, es entsteht Schwefelsäure und Eisenoxydul; dann wird auch die schweflige Säure an der Luft durch den Sauerstoff der Atmosphäre, oder in der Tiefe durch den im Quellwasser diffundirten Sauerstoff der Luft oxydirt, es werden schwefelsaure Salze und Kieselerde in Lösung versetzt. Diefs ist das erste Stadium der Fumarolenwirkung, wo schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefel und Wasserdampf den Boden durchbrechen und sich über die Schwefelfelder ausbreiten, oder sich ein blauschwarzer, siedender Thonbrei in ungeheuren Blasen erhebt. Doch ist nach den Analysen das Verhältnifs, in welchem die in den sauren Kieselerdequellen auftretenden Basen zu einander stehen, nicht das der Palagonitbestandtheile, woraus sich ergiebt, dafs die Thätigkeit der durch schweflige Säure bedingten chemischen Zersetzungen mit der Auflösung des Palagonits noch keineswegs ihr Ende erreicht hat (1). Der gesammte Eisenoxydul-

von Island. Abdruck aus den Göttinger Studien, 1847) bestritt den von Bunsen behaupteten organischen Ursprung des Salmiaks in den Fumarolen Islands, und leitete ihn von dem Ammoniakgehalt der Atmosphäre her; doch ohne genügende Gründe, wie dieses von Bunsen mit vielen Belegen erörtert wurde (Ann. Ch. Pharm. LXV, 1), obgleich derselbe keineswegs die Möglichkeit einer Salmiakbildung aus dem atmosphärischen Ammoniak bei der Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure in Abrede stellt (Bunsen und Playfair, Report on the gases evolved from iron furnaces. Mem. of Brit. Assoc. 1845).

(1) Diefs ergiebt sich leicht, wenn man das Verhältnifs der im Palagonit sich findenden Basen mit denen in den Suffionenwassern auftretenden vergleicht. Bunsen fand in 10000 Wasser aus einem der gröfsten kochenden Schlammkessel der Reykjahlider Solfatare, zwischen dem nordöstlichen Abhang des Námarfjall und dem Burfelllavastrom, 1,2712 schwefels. Kalk, 1,0662 schwefels. Magnesia, 0,7833 schwefels. Ammoniak, 0,3261 schwefels. Thonerde, 0,2674 schwefels. Natron, 0,1363 schwefels.

gehalt, sowie ein Theil der Thonerde und Kalkerde wird wieder aus der Lösung entfernt. Bunsen fand, dafs der Palagonit bei der Digestion mit einer neutralen Lösung von Eisenvitriol unter Bildung von schwefelsaurem Kalk das Eisenoxydul entweder als Hydrat, oder vielleicht als kieselsaures Salz fällt. Die freie schweflige Säure löst daher ursprünglich das Eisenoxyd der Tuffe als Oxydulsalz neben einem Theil der übrigen Bestandtheile derselben auf, setzt dasselbe aber, wenn die Auflösungen bei ihrem Durchgange durch die Gebirgsart neutral geworden sind, bei weiterer Berührung mit derselben als Oxydulhydrat, oder, wenn Sauerstoff zugegen ist, als Oxydhydrat wieder ab. Der zersetzte Palagonit wird dadurch in abwechselnde, ohne Ordnung sich durchsetzende Lager von weifsem eisenfreien und gefärbtem eisenhaltigen Fumarolenthon verwandelt, deren Gränzen mithin die Schichten bezeichnen, wo die erste Action der sauren in die zweite der neutralen Lösungen übergegangen ist. Diese Thonlager haben grofse Aehnlichkeit mit gewissen Gebilden der Keuperformation, deren verschieden gefärbte Schichten also wohl nicht dem Absatz aus dem Wasser, sondern blofser nachfolgender chemisch metamorphischer Veränderung einer und derselben Gebirgsart zuzuschreiben sind. Vulkanische Gase.

Dieselbe Einwirkung, welche der Palagonit auf die neutralen Lösungen des schwefelsauren Eisenoxyduls ausübt, wiederholt sich bei den schwefelsauren Salzen der Thonerde und des Eisenoxyds. Beide werden dadurch aus ihren neutralen Lösungen unter Bildung von Gyps gefällt, so dafs die Thonerde nicht nur aus den Suffionenwassern entfernt, sondern auch von einer Stelle zur andern im Bereiche dieser Zersetzungen geführt wird, wovon die Ungleichheit und Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung der Thon- Gypsbildung.

Kali, 0,4171 Kieselerde, 0,0537 Thonerde und 0,0820 Schwefelwasserstoff (Ann. Ch. Pharm. LXII, 1). Vergl. auch Damour's Analysen in diesem Jahresber. S. 1010.

schichten herrührt. Dieser Gyps stimmt ganz mit den Gypsschichten in den Mergeln und Thongebilden der Triasformation überein, bei denen die gänzliche Abwesenheit kalkschaliger Conchylien auf die Einwirkung saurer Dämpfe hindeutet, sowie sich auch für das Verhältnifs der tertiären Thonbildungen zu den Tuffen der Basalte, Dolerite und Trachyte aus diesen Fumarolenwirkungen Aufschlüsse schöpfen lassen.

Alaunbildung. Als Erzeugnisse der Solfatarenthätigkeit in Island sind noch Federalaun, Schwefelkies, Schwefelkupfer, schwefelsaures Kupferoxyd und der Schwefel selbst zu bemerken. Der Federalaun bildet sich an der Oberfläche des Fumarolenthons nur in Zeiten, wo eine trockene Atmosphäre seine Auswitterung am Boden begünstigt. Gewöhnlich findet er sich nur auf dampfenden Schlammkrusten, und man sieht deutlich, dafs die Eigenschaft des Palagonits, die neutralen Thonerdelösungen zu fällen, die Bildung dieses Salzes vorzugsweise nur da zuläfst, wo durch das Spiel der Fumarolen ein fortwährender Säurezuflufs unterhalten wird, und zwar führt vornehmlich die schweflige Säure diese Bedingung herbei. Aber auch der Schwefelwasserstoff, der in den Dampfexhalationen vorkommt, erleidet in Berührung mit dem porösen Fumarolenthon auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs eine Contactsverbrennung, als deren Hauptprodukt die Schwefelsäure auftritt. Regengüsse lösen das gebildete Salz auf und führen es in die Tiefe den Palagonitschichten zu, welche die Thonerde fällen.

Schwefelbildung. Der Schwefel der Fumarolenmündungen scheint aus der Wechselwirkung der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs in Berührung mit Wasserdämpfen, oder aus der Zersetzung des Schwefelwasserstoffes auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs hervorzugehen (1).

(1) Eine ganz analoge Entstehungsgeschichte, wie die der Thone, Schwefel u. s. w. der Isländischen Solfataren, nur dafs hier Trachyte und Diorite verändert wurden, wird von Haidinger (Berichte [vergl. S. 1147] II, 399) den mit gediegenem Schwefel bei Kalnika, unweit Végles bei

In Folge der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Palagonitsubstanz werden Einfach-Schwefeleisen und alkalische Schwefelmetalle erzeugt. Durch die Bildung des ersteren wird der Palagonit in eine schwarze Masse verwandelt, welche dem Thon der kochenden Schlammpfuhle eine blauschwarze Farbe ertheilt, und bisweilen setzt es sich in Gestalt eines schwarzen Pulvers von den Quellen zu Tage geführt in sandiger Form ab. Die alkalischen Schwefelmetalle werden von dem kochenden Wasser gelöst, und verwandeln sich, wo sie mit dem Schwefel in Berührung treten, in Polysulfüre. Diese lösen aber leicht geringe Spuren des Einfach-Schwefeleisens mit grüner Farbe auf, und setzen es unter Umständen wieder ab, und es begreift sich daraus leicht, wie das durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zu Einfach-Schwefeleisen umgebildete Eisenoxyd von den zugleich gebildeten alkalischen Polysulfüren gelöst und denselben ein Atom Sehwefel entziehend als Zweifach-Schwefeleisen oder Schwefelkies wieder abgesetzt werden kann. Bildung von Schwefelkies.

Bunsen (1) hat nun ferner, um den Ursprung der alkalischen Kieselerdequellen zu ergründen, zahlreiche Versuche angestellt, und auch das Wasser des grofsen Geisir durch Sandberger untersuchen lassen (2). Es ergiebt sich daraus folgendes Resultat : Alle isländischen Gesteine werden durch heifses Wasser zersetzt. Sie spalten sich dadurch in sauere und basische Silicate. Die Alkalische Kieselquellen.

Altsohl in Ungarn, vorkommenden Thonen, Brauneisensteinen u. s. w. vindicirt. Derselbe Procefs zeigt sich hier, wie in Island, nur in einem viel späteren Stadium.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXII, 48. Auszug eines Schreibens von R. Bunsen an J. J. Berzelius. Marburg, Nov. 1846 ; Augsb. Allgem. Ztg. 24. Dec. 1848. — (2) Sandberger fand in 1000 Th. dieses Wassers 0,5097 Kieselerde, 0,1939 kohlens. Natron, 0,0083 kohlens. Ammoniak, 0,1070 schwefels. Natron, 0,0475 schwefels. Kali, 0,0042 schwefels. Magnesia, 0,2521 Chlornatrium, 0,0088 Schwefelnatrium, 0,0557 Kohlensäure (Ann. Ch. Pharm. LXII, 49). Vergl. Damour's Analyse S. 1010 dieses Jahresberichts..

Alkalische Kieselquellen. ersteren werden vom Wasser gelöst, die letzteren bleiben als unlösliche Thonlager zurück. Die löslichen Silicate dringen mit dem Quellwasser zu Tage, verdunsten und bilden Kieselsinter und Opale. Der Palagonittuff hat den wesentlichsten Einfluſs auf die Geisirbildung. Behandelt man Palagonitpulver bei 100° bis 106° einige Stunden lang mit destillirtem Wasser, so lösen sich in 1000 Grammen Wasser Kieselsäure 0,03716, Kali 0,00162 und Natron 0,00824. Läſst man mit Kohlensäure gesättigtes Wasser auf das pulverisirte Fossil einwirken, so lösen sich, mit Ausnahme der Thonerde und des Eisenoxydes, alle übrigen Bestandtheile desselben als zweifach-kohlensaure Salze auf. Palagonitpulver, zehn Stunden lang mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser erhitzt, gab unter Bildung von Einfach-Schwefeleisen eine Lösung von Kieselerde, Calciumsulfhydrat, Magnesiumsulfhydrat, Natriumsulfhydrat, Kaliumsulfhydrat. Die Bestandtheile des Palagonits nehmen daher einen sehr verschiedenen Antheil an der Zersetzung, welche durch die Einwirkung des erhitzten Wassers, der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs herbeigeführt wird. Die alkalischen Kieselerdequellen, wo die schweflige Säure mehr zurücktritt, nehmen einen von den Suffionenwassern sehr abweichenden Character an, denn die Zusammensetzung des Wassers, wie die Natur der Thonablagerungen müssen in einem bestimmten Verhältniſs zu dem mehr oder weniger groſsen Widerstand stehen, den die einzelnen Bestandtheile des Palagonits dem Angriff jener schwächeren vulkanischen Säuren, d. h. dem Wasser, der Kohlensäure und dem Schwefelwasserstoff, entgegensetzen.

Wenn die kieselsauren Alkalien, welche das erhitzte Wasser dem Palagonit entzieht, mit Kohlensäure, Salzsäure und Schwefelsäure in Berührung kommen, so müssen sich diese Alkalien in kohlensaure, schwefelsaure und chlorwasserstoffsaure Salze verwandeln, während die Kieselsäure in den gebildeten kohlensauren Alkalien und im

Wasser gelöst bleibt und sich theilweise bei der Verdampfung desselben als Kieseltuff abscheidet. Alkalische Kieselquellen.

Die Einwirkung der Kohlensäure erstreckt sich aber nicht nur auf die vom Wasser aufgenommenen Alkalien, sondern sie dehnt sich auch direct auf die Palagonitsubstanz aus, indem sie aufser einer Lösung von Kieselerde in Wasser und kohlensauren Alkalien zugleich noch die Bildung von sauern kohlensauren Verbindungen der Magnesia und Kalkerde veranlafst. Dafs von diesen Erden nur Spuren der ersteren im Geisirwasser sich wiederfinden, erklärt sich aus dem Umstande, dafs der saure kohlensaure Kalk beim Kochen in Kohlensäure und unlösliches neutrales Salz zerfällt, oder durch die kieselsauren Alkalien unter Bildung von kohlensaurem Alkali in derselben Weise zersetzt wird. Das Magnesiasalz dagegen mufs sich, ganz dem Ergebnisse der Analyse entsprechend, spurenweise im Geisirwasser wiederfinden.

Die Schwefelwasserstoffproducte aus dem Palagonit erleiden durch Kohlensäure eine ähnliche Zersetzung. Schwefelwasserstoff entweicht als Gas unter Ausscheidung von kohlensaurem Kalk und theilweiser Fällung von kohlensaurer Magnesia. Das Endproduct dieser Reactionen ist wiederum Kieselsäure in Wasser und kohlensauren Alkalien gelöst, denen sich bei weniger vorherrschender Kohlensäure noch Schwefelalkalien, die constanten Begleiter der Kieselquellen, beigesellen. Das Verhältnifs des Kalis zum Natron im Geisirwasser ist ein durchaus verschiedenes von dem, welches sich im Palagonit zeigt, und aus den Versuchen ergiebt sich, dafs das Natron aus dem Palagonit durch reines Wasser oder Kohlensäure in einem weit gröfseren Verhältnifs aufgelöst wird, als das Kali, ja sogar bei der Kohlensäure in einem noch gröfseren, als der Zusammensetzung des Geisirwassers entspricht. Es ist daher begreiflich, dafs, wenn die Zersetzungen der drei vulkanischen Gase zusammenwirken, sehr wohl die relativen

Alkalische Kieselquellen.

Mengen dieser Alkalien, wie sie sich im Geisirwasser finden, aufgelöst werden können.

Wo in Island der Klingstein und ältere Trapp den Tuff, noch mehr aber, wo der ältere Trapp den Klingstein in Gängen durchbricht, zeigt das durchsetzte Gestein eine sich oft auf mehrere Fufs hin erstreckende Schmelzung und Frittung, durch die es eine obsidian- oder pechsteinartige Beschaffenheit annimmt. Wenn man die von diesen Gängen aus eingeprefsten horizontalen Schichten an ihrer Berührungsfläche mit dem Tuff verfolgt, so sieht man bald fast jede Spur einer Schmelzung oder Feuereinwirkung verschwinden. Der Tuff ist ein leicht schmelzbares, wasserhaltiges Silicat, das mithin seine ursprüngliche Beschaffenheit und seinen Wassergehalt in unmittelbarer Berührung mit jenen meist geschmolzenen glühenden Trappschichten bewahrt hat. Noch befremdender sind die mit Quarz, Chalcedon, Kalkspath, Zeolithen und andern wasserhaltigen Silicaten angefüllten Blasenräume der mit dem Tuff und Trapp abwechselnden Mandelsteine.

Bunsen findet die Erklärung dieser Thatsachen in den Erscheinungen der noch jetzt thätigen Fumarolen. Wo die glühendflüssige Trappmasse die geringe Abkühlungsoberfläche des Ganges traf, konnte das Wasser, das den Tuff seiner ganzen Masse nach durchfeuchtete, leicht der nachdringenden Feuerfluth weichen, das Gestein wurde entwässert und geschmolzen. Wo sich dagegen das flüssige Gestein von jenen Gängen aus in horizontalen Schichten durch den Tuff verbreitete, da wurde durch die Wasserdampfentwicklung der weiteren Feuereinwirkung auf das einschliefsende Gestein um so eher ein Ziel gesetzt, als die grofse specifische Wärme des Wassers und die nicht minder erhebliche latente Wärme seines Dampfes eine gröfsere Temperaturerhöhung der Tuffschichten unmöglich machte. Es müssen sich also die Fumarolenwirkungen, die durch diese Wasserdampfentwicklungen bedingt waren, in den Tuff- und Trapp-

massen, welche ihnen zum Heerde dienten, wiederfinden. Die mit dem Tuff und Trapp wechselnden Mandelsteine, die mit wasserhaltigen Mineralien angefüllt sind, liefern daher ein treues Abbild der Zersetzungserscheinungen, die man noch jetzt an den isländischen Suffionen und Kochquellen in voller Thätigkeit trifft. Alkalische Kieselquellen.

Die Mandelsteine sind die Erzeugnisse einer von den Berührungsflächen der Trapp- und Tuffschichten ausgehenden Metamorphose des ursprünglichen Gesteines. Sie sind ihrer Hauptmasse nach ein eisenoxydhaltiger oder kieseliger Thon, wie er als Product der noch thätigen Fumarolen auftritt, und verlaufen sich durch unzählige Zersetzungsphasen nach beiden Seiten hin in die völlig unzersetzten Lagen jener beiden Gebirgsarten. Die Durchdringung neptunischer und plutonischer Gebilde ist einer auf die Eruptionskatastrophe unmittelbar gefolgten grofsartigen Fumarolenwirkung zuzuschreiben, welche die ursprünglichen Gesteine durch eine den noch zu beobachtenden Erscheinungen entsprechende Spaltung ihrer Gemengtheile in lösliche und unlösliche Silicate zu diesen thonigen Mandelsteinen umbildete, wobei der erzeugte plastische Thon durch die entwickelten Dämpfe und Gase leicht von jenen unzähligen Blasenräumen erfüllt werden konnte, indem man die Krystallisationsproducte der den Thon durchdringenden löslichen Silicate als gleichsam complementare Gemengtheile desselben wiederfindet. Die Infusorien, deren Reste man in den festen Zersetzungsrinden vulkanischer Gesteine findet, konnten leicht die Bedingungen ihres Lebens auf einer durch Fumarolenwirkung auf ihrer Oberfläche in Thon verwandelte und später durch infiltrirte lösliche Silicate erhärteten Masse finden (1). Entstehung d. Mandelsteine durch Fumarolenwirkung.

(1) Sartorius von Waltershausen (physisch-geographische Skizze von Island) suchte die von Bunsen aufgestellte Theorie der Bildung der Zeolithe in den isländischen Mandelsteinen und des Palagonits durch eine Hypothese zu vervollständigen, indem er dem Druck einen wesent-

Geisirtheorie. Bunsen (1) hat eine auf sorgfältige thermometrische Messungen gegründete Theorie der Geisir aufgestellt, die von den früheren Erklärungen dieses Phänomens durchaus abweicht, und die wir als eine exacte Anwendung der Physik auf geologische Phänomene hier nicht unerwähnt lassen dürfen. Eine ganz ähnliche Erklärung hat nach ihm Descloizeaux (2) gegeben, mit dem er gemeinschaftlich die Temperaturen des Wassers in der Tiefe des Geisirrohrs beobachtete. — Jede Kieselerdequelle baut sich durch Sinterabsatz eine Röhre auf, und kann in einer gewissen Höhe zu einem Geisir werden. Ist die Röhre oben eng und wird sie von einer unten stark erhitzten und schnell hervordringenden Wassersäule erfüllt, so entsteht eine continuirliche Springquelle. Das Wasser hat an der Mündung eine Siedetemperatur, die dem Atmosphärendruck entspricht; wenn die Quelle aber einen Röhrenaufsatz gebildet hat, so erreicht es unter dem Drucke der in dieser Röhre

lichen Einflufs auf die chemische Verwandtschaft vindicirt. Da der Druck der Deus ex machina der Geologen ist, so war es von Interesse, die Wirkung desselben durch den Versuch festzustellen. Es war nämlich Wöhler gelungen, Apophyllit bei einer Temperatur von 180 bis 190° unter einem Druck von 10 bis 12 Atmosphären in Lösung zu versetzen und bei dem Erkalten in Krystallen wieder zu erhalten. Doch war aus diesem Versuch nicht zu ersehen, inwieweit der erhöhte Druck und inwieweit die erhöhte Temperatur wirksam war. Bunsen (Ann. Ch. Pharm. LXV, 82) erzeugte mit einer einfachen Vorrichtung einen mefsbaren Druck von 110 Atmosphären, was einer Meerestiefe von mehr als 3000 Fufs entspricht. Der blofse Druck, nicht nur von 10 bis 12, sondern selbst von 79 Atmosphären, ohne Wärmeerhöhung, wirkt nicht im Geringsten auf Apophyllitpulver; ebenso löst sich Palagonitpulver unter einem Druck von 103 Atmosphären nur spurenweise im Wasser, während es sich beim Kochen mit Wasser unter dem Drucke von Einer Atmosphäre in weit erheblicherer Menge zersetzt und löst. Dem Drucke an sich kann also kein wesentlicher Einflufs auf die chemischen Kräfte eingeräumt werden.

(1) Auszug eines Schreibens von R. Bunsen an Berzelius. Marburg, Nov. 1846; Ann. Ch. Pharm. LXII, 1; Pogg. Ann. LXXII, 159. — (2) Compt. rend. XXIV, 456; Arch. ph. nat. IV, 83; Ann. ch. phys. [3] XIX, 471; Phil. Mag. [3] XXX, 391; Sill. Am. J. [2] III, 288.

ruhenden Flüssigkeit eine über 100° steigende Temperatur. Die dergestalt erhitzte, von unten stets erneuerte, aufsteigende Wassermasse erleidet an der Mündung der Röhre eine dem verminderten Druck entsprechende Temperaturerniedrigung bis auf 100°, wobei der ganze Wärmeüberschufs zur Bildung von Dämpfen verwandt wird, die mit dem Wasser continuirlich aus der Quellenmündung hervordringen. Ist die Röhre dagegen nach oben sehr weit, so dafs das Wasser sich erheblich abkühlen kann, und tritt der weit über 100° erhitzte Quellenstrang nur langsam in den Boden der Röhre ein, so wird das Wasser plötzlich in's Kochen und zum Ausbruch kommen, und wieder zur Ruhe zurückkehren, wenn nur durch irgend eine Ursache, z. B. Dampfanhäufung in der Tiefe, die Wassersäule gehoben wird und dadurch unter einen Druck gelangt, welcher ihrer Temperatur nicht mehr entspricht. Nach einem Ausbruch steigt die Temperatur in der Röhre fortwährend, erreicht aber nie, selbst bis einige Minuten vor der grofsen Eruption, in der ruhenden Wassersäule den Kochpunkt, der dem Atmosphären- und Wasserdruck am Orte der Beobachtung entspricht. Die Ursache der Hebung der Wassersäule, die den ersten Anstofs zur Eruption giebt, liegt in der Eigenthümlichkeit der isländischen Thermen, dafs sich periodisch an gewissen Stellen in dem Wasser des Quellenbasins eine Anzahl grofser Dampfblasen bildet, die beim Aufsteigen in eine obere kältere Schicht plötzlich wieder condensirt werden, wodurch kleine periodische Detonationen und Aufwallungen entstehen, die den grofsen Ausbrüchen vorausgehen.

Geisirtheorie.

Diese periodische Hebung beträgt selten mehr als ein bis zwei Meter, ist aber nicht eher im Stande irgend eine Wasserschichte in eine Höhe zu versetzen, wo sie in Folge der daselbst stattfindenden Druckverminderung in's Kochen gerathen könnte, bis die *ganze* Wassermasse eine solche Temperatur angenommen hat, dafs sie kochen kann, wie sie Bunsen einige Minuten vor der wirklich eintre-

tenden Eruption in der That beobachtete. Der Hauptsitz der mechanischen Kraft findet sich also im Geisirwasser selbst.

Ungeschichtete Gesteine. Entstehungsweise des Granits.

Scheerer (1) knüpft an seine Lehre vom polymeren Isomorphismus Betrachtungen über die Entstehung des Granits und der ihm verwandten Gesteine, die sich den Einwürfen von Breislack (2), Fuchs (3), Boucheporn (4) und Schaafhäutl (5) gegen die plutonische Entstehung derselben anschliefsen, und welche hauptsächlich darauf fufsen, dafs in den granitischen Gesteinen die wesentlichen sowohl als die zufälligen Bestandtheile, ihrer krystallinischen Ausbildung nach, in einer Reihenfolge erstarrt sein müssen, welche mit den Graden ihrer Strengflüssigkeit nicht im Verhältnisse steht, indem der strengflüssigste Quarz einen Taig für die andern Bestandtheile bildet; dafs ferner ausgeschiedner Quarz in Laven nie vorkommt, trotz der nothwendig ebenso schnellen Erkaltung mancher Granitgänge und obgleich wenigstens ein Theil der Laven (einige Obsidiane und Bimssteine) ebensoviel Kieselerde enthält, als der Granit.

Die mechanische Gruppirung der wesentlichen und zufälligen Gemengtheile des Granits zeige, dafs Achmit, Granat, Gadolinit, Turmalin, Amphibol, Orthit, Allanit, Eisenkies, Arsenikkies, grauer Kobalt und Glimmer vor dem Feldspath und dieser vor dem Quarz des Granits krystallisirt sein müssen. Nie habe der letztere die Krystallisation der andern Mineralien beschränkt, wie seinerseits doch der Feldspath gethan hat. Fournet hat zwar zur Rettung der plutonischen Ansicht eine Theorie der *Surfusion* aufgestellt, nach welcher der flüssige Quarz, gleich dem Schwefel, Phosphor, Wasser u. s. w. bei tieferer Temperatur erstarren, als der starre flüssig werden

(1) Bullet. géolog. [2] IV, 468; Jahrb. Miner. 1847, 854. — (2) Traité sur la structure du globe, Paris 1822, I, 356. — (3) Ueber die Theorieen der Erde, München 1844. — (4) Études sur l'histoire de la terre. — (5) Münchener gelehrte Anz. 1845, 557.

soll. Aber bei dem Wasser liegen der Erstarrungs- und der Schmelzpunkt nur wenig, und bei dem Schwefel nicht um 100° auseinander. Der Schmelzpunkt der Kieselerde ist annähernd etwa 2800°, während Achmit, Granat, Hornblende, Turmalin, Eisenkies und andere begleitende Mineralien bei 1000° bis 1500° den Schmelzpunkt haben (bekanntlich schmelzen sie alle mit der gröfsten Leichtigkeit in der Löthrohrflamme, bei etwa 2000°); so dafs nach Fournet's Theorie der Erstarrungspunkt des Quarzes um 1300° bis 1800° tiefer als sein Schmelzpunkt liegen müfste. Entstehungsweise des Granits.

Nach Scheerer war das in einigen Bestandtheilen des Granits chemisch gebundene Wasser (etwa 1 pC.) vor der Erstarrung zugegen, und wirkte wesentlich bei der Bildung des Granits mit. Anderntheils hat sich der Granit nicht aus wässeriger Auflösung niedergeschlagen, weil der dann nothwendige Hydratzustand der Bestandtheile des Granits wenigstens 50 pC. Wasser und ein weit gröfseres Volumen des Granits bedingt hätte. Das Feuer der Plutonisten mufs zu Hülfe genommen werden; dieses weckte die chemische Thätigkeit in dem Granitteig, verlieh ihm die nöthige Plasticität, und erklärt eine Reihe von Contacterscheinungen in den den Granit begrenzenden Gesteinen; es war ein wesentliches Agens bei der Bildung des Granits. Wenn man sich denkt, jener feuchte Teig werde unter einem Drucke, der die Verflüchtigung des Wassers hindert, immer weiter erhitzt, so wird er wahrscheinlich durch die dazwischen eingeschlossenen, sehr dichten, theilweise verdichteten, heifsen Wasserdämpfe schon bei einer Temperatur weit unter derjenigen schmelzen, bei welcher dasselbe Gemenge im wasserfreien Zustande schmelzen würde. Erkaltet der geschmolzene Granit wieder, so werden ganz andere Erscheinungen dabei eintreten, als bei der Abkühlung einer wasserfreien, aber sonst gleich zusammengesetzten, feurig-flüssigen Masse, insbesondere eine während der Abkühlung bis zu geringerer Temperatur

Entstehungsweise des Granits. herab andauernde Plasticität des Granits, Krystallisiren der Mineralien, ein Zurückdrängen alles Wassers, das jene Mineralien zu ihrer Bildung nicht bedürfen; Anhäufung und Verbindung desselben mit dem übrig bleibenden und immer reiner werdenden Kieselteige, der dadurch sehr lange flüssig erhalten wird, bis endlich bei vollständiger Abkühlung das Wasser allmälig verdampft. Auf diese Weise erhalten sich auch die pyrognomischen Eigenschaften gewisser Mineralien, welche dieselben, einmal einer hohen Temperatur ausgesetzt, nicht mehr zeigen könnten. (Es wird hierunter die Eigenschaft gewisser Mineralien verstanden, wenn sie bis kaum zum dunkeln Rothglühen erhitzt werden, plötzlich eine lebhafte Lichtentwicklung, nach H. Rose in Verbindung mit Wärmeentbindung und Veränderung einiger physikalischer Eigenschaften zu zeigen, ohne einen andern chemischen Wechsel als vielleicht etwas Wasserverlust zu erleiden.) Wenn aber jene Mineralien schon feurig-flüssig gewesen, und aus diesem Zustande in den weifs- und endlich in den rothglühenden übergegangen wären, wie könnten sie die pyrognomische Eigenschaft noch besitzen? — Die ausschwitzende Flüssigkeit, welche die Mineralbestandtheile in chemischer Lösung mit sich führte, ist dann in die Masse angrenzender neptunischer Gesteine eingedrungen, und hat diese verändert und Contacterscheinungen bewirkt, Thonschiefer in Gneufs und granitartige Gesteine umgewandelt u. s. w.

Die Bemerkungen, die bei Gelegenheit des Vortrags dieser Abhandlung von Scheerer in der geologischen Gesellschaft von Frankreich gemacht wurden, sind von Interesse; so namentlich die von Delanoue über die Existenz von Wasser in gewissen Körpern, die einer feurigen Schmelzung unterworfen werden, so wie auch an die Versuche von Laurent erinnert wurde, nach denen Kaliborat, das im Calcinirofen bis über die Temperatur des schmelzenden Silbers erhitzt und geschmolzen wurde, noch 1 pC. Wasser zurückhält, wovon es indefs in viel niedrigerer Temperatur

noch einen Theil verliert, wenn man dieses (glasige) Kaliborat über einer Alkohollampe nur erweicht (1).

Entstehungsweise des Granits.

Durocher (2) tritt den Ansichten Scheerer's entgegen, und vertheidigt die Entstehungsweise der granitischen Gesteine auf feurig-flüssigem Wege. Ihm zufolge soll es nicht der Quarz sein, welcher, ohne fest zu werden, sich bis zu einem Grade abkühlte, der dem Schmelzpunkte des Feldspathes nahe lag, sondern vielmehr eine dem Feldstein ähnliche Masse, d. h. eine Substanz, die etwas weniger schmelzbar ist als der Feldspath, ohne indessen davon sehr abzuweichen. Diese Masse enthielt Kieselerde, Thonerde, alkalische und erdige Basen, Kali, Natron, bisweilen Lithion, etwas Kalk, Magnesia, Eisen- und Manganoxyd, nebst sehr kleinen Mengen Flufssäure und oft selbst Borsäure. Als diese Masse, bei langsamer Abkühlung, eine Temperatur von wahrscheinlich gegen 1500° erreicht hatte, fand eine Trennung zwischen den verschiedenen Gemengtheilen statt, das Magma zersetzte sich in Feldspath, Quarz und Glimmer. Im Augenblick der Trennung, als die Temperatur der Masse wenig von dem Erstarrungspunkte der beiden schmelzbarsten Gemengtheile, des Feldspaths und Glimmers, entfernt war, hatte das Erstarren derselben um so schneller statt, als sie eine gröfsere Tendenz zur Krystallisation hatten, so dafs der Feldspath, mit stärkerer Krystallisationsneigung als der Quarz, auch vor demselben krystallisirte. Die Kieselerde verhält sich, nach den Versuchen von Gaudin, wie ein Glasflufs, der lange in zähem Zustand bleibt, besonders wenn sie von einer Masse umgeben ist, welche selbst sehr heifs ist. — Bei diesem Acte müssen hauptsächlich zwei Ursachen von Temperaturveränderung statt gefunden haben, welche nach einander und im umgekehrten Sinne wirkten; vor der Trennung der

(1) Bulletin géologique [2] IV, 496. — (2) Bullet. géolog. [2] IV, 1018; Compt. rend. XXV, 208; Jahrb. Miner. 1848, 208. 337. Vergl. auch Compt. rend. XX, 1275.

Entstehungsweise des Granits.

Gemengtheile verband sich die Kieselerde mit andern Silicaten und bildete eine saure Verbindung, wodurch wahrscheinlich Wärme erzeugt wurde, und umgekehrt, wenn sie sich von einer Verbindung dieser Art trennte, so mufste dabei eine Absorption statt finden; also im Augenblick, wo der Quarz aus einer granitischen Combination ausgeschieden wurde, fand eine, wenn auch schwache, Temperaturerniedrigung statt, die das Festwerden derjenigen Gemengtheile beschleunigte, welche die gröfste Tendenz zum Krystallisiren hatten. Im Augenblicke dagegen, wo der Feldspath eine krystallinische Form angenommen hatte, wurde durch seinen plötzlichen Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand Wärme frei, die sich der umgebenden Masse mittheilte, und den Quarz in einem weichen Zustande erhielt, so dafs er den Eindruck der Krystallform des Feldspathes aufnehmen konnte. Die homogene Masse trennte sich in mehrere bestimmte Verbindungen, die noch flüssig neben einander lagen; das Erstarren der Gemengtheile fand bei den ächten Graniten zwar nicht in demselben Augenblick statt, aber kurz nach einander, denn der Feldspath, der Quarz und der Glimmer hemmen sich gegenseitig in ihrer Ausbildung; der Quarz mufste schon von der Masse getrennt sein, als der Feldspath krystallisirte.

Durocher widerspricht nach seinen Untersuchungen der Behauptung Scheerer's und Anderer, dafs sich immer eine bestimmte Reihenfolge in der Krystallisation der verschiedenen Gemengtheile des Granits wahrnehmen lasse. Die von Scheerer angegebene Reihenfolge in der Krystallisation der Gemengtheile des Granits von Hitteröe in Norwegen sei zufällig; in fast allen von ihm untersuchten Graniten ergebe sich eine fast gleichzeitige Krystallisation, namentlich sei schon eine Parthie Quarz etwas starr gewesen, als der Feldspath zu krystallisiren aufhörte, wofür er viele Beispiele anführt. In einem Granit von Suc (Arriège) finden sich bald Turmalin- oder Feldspath-

krystalle in der Mitte von Quarz, und bilden Eindrücke in ihm, bald sind Quarzkrystalle von Feldspathmasse umhüllt, was man selbst an einem und demselben Handstück sieht. Man sieht ebenso, dafs das Erstarren des Granats, des Turmalins, des Glimmers, des Feldspaths und des Quarzes sehr schnell auf einander folgten, und dafs die Mineralien, welche zuerst krystallisirt zu sein scheinen, noch an einigen Stellen weich waren, als die andern fest wurden; dafs also ein Character der granitischen Gesteine das gegenseitige Durchdringen der Gemengtheile ist, welche sich in ihrer Ausbildung gegenseitig hemmen. Wo die Kieselerde sich streng von den blättrigen oder krystallisirten Silicaten scheidet, und zuletzt krystallisirt zu sein scheint, haben vielleicht andere Einflüsse statt gefunden, welche die Kieselerde lange flüssig erhielten; dies gilt aber nicht von den gewöhnlichen Graniten. Entstehungsweise des Granits.

Das Vorkommen von Eisenkies, Arsenikkies und Kobaltglanz, das Scheerer als einen Beweis gegen die feurige Entstehung des Granits anführt, sei nur eine Ausnahme, und könne eine nachträgliche Bildung sein, da sich an denselben Orten diese Schwefelmetalle auch in Felsarten verschiedenen Ursprungs fänden. Auch das Magneteisen und das Titaneisen haben Eindrücke im Feldspath und im Quarz hinterlassen, ebenso der Eisenglanz; oft hat sie aber auch der Feldspath durch seine Krystallisation zusammengedrückt. Auch der Zircon, der Korund, der Polymignit, der Gadolinit, der Yttrotantalit sind in Mitten einer Feldspathmasse krystallisirt, so dafs man nicht glauben darf, dafs immer die am wenigsten schmelzbaren Elemente zuletzt krystallisirt sind.

Dafs in Laven gewöhnlich kein Quarz ausgeschieden ist, beweise ebenfalls nicht gegen die feurige Entstehung des Granits. Viele Trachyte, denen Niemand einen feurigen Ursprung abspreche, enthalten freie Kieselerde, selbst zuweilen als ausgebildete Krystalle, so wie sie sich durch die Gegenwart von Feldspathen, Hornblende und Glimmer

Entstehungsweise des Granits.

den granitischen Gesteinen auch anderweitig am meisten nähern, und sich durch den Augit mit den vulkanischen Producten verbinden. In Italien gehen die Trachyte in Granite und die Trachytporphyre in Quarzporphyre über.

Die Gegenwart von pyrognomischen Mineralien im Granit hält Durocher ebenfalls nicht für einen Beweis gegen den feurigen Ursprung. Die pyrognomischen Mineralien, welche calcinirt worden seien, hätten eine Ortsveränderung ihrer Molecule erfahren, wie ja so viele Substanzen, (z. B. arsenige Säure) nach einer ähnlichen Veränderung wieder zu der ursprünglichen Gruppirung ihrer Molecule zurückkehren.

Den wichtigsten Einwurf von Scheerer, die Gegenwart von Wasser in einigen Bestandtheilen des Granits, beantwortet Durocher damit, dafs der gröfste Wassergehalt nur in zufälligen Gemengtheilen des Granits vorkomme; aber auch in den meisten Feldspathen komme eine ganz geringe Menge vor, 0,1 bis 0,2 pC. (nur in einem durchsichtigen Feldspath von Fredericksvern war gar kein Wasser), und da diejenigen, welche mehr als 0,2 pC. einschliefsen, immer undurchsichtig sind, so sei der Wassergehalt wohl nur Folge der beginnenden Zersetzung. Die meisten Granite enthielten indessen weniger als 1 pC. Wasser.

Durocher hat eine grofse Menge Felsarten untersucht, wie viel Wasser sie bei 15 bis 110° abgeben; er fand, dafs die meisten feuergebildeten Felsarten Wasser einschliefsen, das nur durch Dunkelrothglühhitze ausgetrieben werden kann. In den Graniten, dem Feldstein und dem Quarzporphyr, die keine Spur von Veränderung zeigen, fanden sich immer weniger als 0,5 pC. Wasser, das im Granit zwischen dem Feldspath und Glimmer vertheilt ist. Bei der geringsten Veränderung steigt der Gehalt bis zu 3 und selbst 4,70 pC., und ist dann immer Folge der anfangenden Kaolinisation. Bei denen, welche nicht mehr als 1 bis 1½ pC. enthalten, scheint das Wasser absorbirt

werden zu können, ohne Spuren von Zersetzung. Melaphyre, Basalte, Laven und Bimssteine enthalten mehr oder weniger Wasser, die vulkanischen Laven 0,45 bis 4,51 pC. Sein Dasein ist allgemein bei vulkanischen oder pseudovulkanischen Gesteinen, obgleich es auch einige Trappe giebt, die kein Wasser enthalten, wie dasselbe auch im Basalte von Saint-Flour fehlt, und der Obsidian gewöhnlich sehr wenig enthält. Durocher hält also das meiste Wasser für atmosphärischen Ursprungs, doch scheinen ihm auch Granite, wie Laven und Trappgestein Wasser von Anfang an einschliefsen zu können. Entstehungsweise des Granits.

Angenommen, dafs der Granit von Anfang an Wasser enthalten habe, so begreift Durocher nicht, wie dieses Wasser das Flüssigwerden der Masse erleichtern konnte, wie Scheerer meint. Das Schmelzen der Salze in ihrem Krystallisationswasser sei eine Folge der Auflöslichkeit in dem Wasser, welche sich im Allgemeinen mit der Temperatur erhöhe, und eine Folge ihrer Affinität für dieses Wasser, vermöge deren sie dasselbe zurückhalten können bis zu dem Temperaturgrade, der hinreicht, dafs das Salz sich in der Wassermenge auflöse, welche es einschliefst. Welches sei aber die Auflöslichkeit des Quarzes, des Feldspaths, des Glimmers, der Hornblende im Wasser? welches ihre Verwandtschaft mit ihm? offenbar fast keine, weshalb es sehr gewagt scheine, anzunehmen, dafs die Bestandtheile des Granits weit unter ihrem gewöhnlichen Schmelzpunkte flüssig werden können, wenn sie von Wasser begleitet sind und einem starken Druck unterworfen werden. Das Wasser, welches bei vulkanischen Ausbrüchen ausgestofsen wird, bewirke nie etwas ähnliches an den Laven, wie es Scheerer vom Granit annehme; es bilde im Gegentheil nur Blasenräume in demselben, was bei den immer sehr krystallinischen Graniten nie der Fall ist.

Die von Virlet D'Aoust (1) für Gerölle gehaltenen

(1) Virlet d'Aoust (Bull. géolog. [2] IV, 498; im Ausz. Jahrb. Miner. 1847, 861) hält den Granit wie den Gneufs für metamorphische

Entstehungsweise des Granits.

Abscheidungen von Quarz und Glimmer, im Granit von Vire in der Normandie, der in Paris zu Trottoirs verwandt wird, und die ihm darauf hinzuweisen schienen, dafs der Granit ursprünglich ein Sedimentärgebilde gewesen sei, hält Durocher (1) für blofse Concretionen.

Haidinger (2), wenn auch ein Gegner der Lehre von der polymeren Isomorphie, erkennt doch die Wichtigkeit der von Scheerer erhaltenen Resultate für die Geschichte der Metamorphose der Gesteine überhaupt an, wenn man den Aspasiolith als Pseudomorphose des Cordierits betrachtet. Der Cordierit ist, wie schon Scheerer geschlossen, das ursprünglich gebildete, und zwar nach Haidinger bei einer tieferen oder centraleren Stellung des Gesteins, bei der alles Wasser ausgeschieden werden konnte. Später wurde in einer höheren Lage Wasser in das Gestein und zwar vorzugsweise in den Cordierit hineingeprefst, der dadurch seine Selbstständigkeit verlor. Man hat kein Maafs für die Tiefen, bei welchen Veränderungen dieser Art stattgefunden, aber demungeachtet wird die Cordieritperiode zu einem relativen Vergleichungspunkt in der Geschichte der Granite und mancher andrer krystallinischer Gesteine dienen, während die vollendete Bildung des Pinits am weitesten von dieser Zeit entfernt ist. Als der Cordierit sich in Krystallen ausgeschieden, war die Grundmasse häufig noch kein Granit, wenigstens kein solcher, wie jetzt, wo aus dem Cordierit Pinit geworden ist. Wie die Bildung der Pseudomorphosen, beruht auch die Veränderung der Gesteine selbst auf diesem immerwährenden Kreislauf der Materie, und jedes Handstück unserer Sammlungen beurkundet, nach Haidinger, eine lange Geschichte der Bildung. Wir verweisen im Uebrigen

Gesteine, gebildet aus Sedimentablagerungen, und glaubt, dafs nirgends auf der Erdoberfläche primitive Gesteine existiren.

(1) Bull. géolog. [2] IV, 140. — (2) Haidinger's Abhandl. (vergl. S. 1147) I, 79; Pogg. Ann. LXXI, 266; Jahrb. Miner. 1848, 218; vergl. S. 1147 dieses Jahresberichts.

auf den reichhaltigen Aufsatz selbst, in welchem auch treffende Bemerkungen über die Bildung wasserhaltiger Silicate im Basalt u. s. w. enthalten sind.

Naumann (1) bekämpft die Hypothese, dafs Gneufs und ähnliche Gesteine in *allen* Fällen nichts Anderes als umgewandelte Sedimentgesteine sein können, welche Meinung wesentlich auf die Paralleltextur und Parallelstructur derselben, sowie auf ihren oft parallelen Lagerungsverband mit Thonschiefer, Grauwacke und anderen sedimentären Gesteinen gegründet worden; er kommt zu der Ueberzeugung, dafs es aufser den metamorphischen und hypogenen Gneufsen auch eruptive Gneufse giebt. Indem er das gneufsähnliche flasrige Gefüge und die Parallelstructur an wirklich vulkanischen und plutonischen Gesteinen nachweist, führt er viele Beispiele an, aus denen hervorgeht, dafs die Parallelstructur der krystallinischen Silicatgesteine sehr häufig durch verschiedene Streckung oder Spannung bedingt gewesen ist, welcher die Gesteinsmasse im Bereiche ihres ganzen Eruptionsgebietes vor ihrer endlichen Erstarrung ausgesetzt gewesen war. Naumann unterscheidet nämlich in dieser Textur der Gesteine eine plane Paralleltextur oder Plattung und eine lineare Paralleltextur oder Streckung, wovon die erstere wesentlich durch einen Druck, die Streckung aber durch einen Zug der Massen zu erklären sein dürfte. Gneufs und Gneufsgranit.

Delesse (2) untersuchte den Syenit des Ballon d'Alsace. Syenit. Er besteht aus zwei verschiedenen Feldspathen (Orthoklas, und einem dem Andesin von Abich nahe stehenden), und dunkelgrüner Hornblende, wegen deren näherer Beschreibung wir auf den mineralogischen Theil des Jahresberichts verweisen (3). Aufserwesentliche Bestandtheile sind : Quarz,

(1) Jahrb. Miner. 1847, 297; Quarterly Journal of the Geological Society of London, 1848, 1; Arch. ph. nat. VII, 322. — (2) Ann. des mines [4] XIII, 667; Compt. rend. XXV, 103; Arch. ph. nat. V, 332; mit Zusätzen des Verf. Jahrb. Miner. 1848, 769. — (3) S. 1172, 1181, 1183.

Syenit. Sphen, Glimmer, Magneteisen, Eisenkies, Epidot, Eisenglimmer. Das spec. Gewicht des gepulverten Syenits von Servance betrug 2,69 bis 2,71, des von Them und Coravillers 2,64 bis 2,68. Es wechselt zwischen ziemlich weiten Gränzen, und ist bei sonst gleichen Verhältnissen um so gröfser, je mehr Hornblende und Andesin, und um so kleiner, je mehr Quarz vorhanden ist. Er verliert im Feuer im Mittel 0,70 pC., nimmt eine sehr blasse Farbe an und wird sehr zerreiblich, giebt im Glasofen ein stark eisengefärbtes Glas, ebenso im Kohlentiegel, wobei sich Eisen und Titan reduciren. Das Verhältnifs der einzelnen Bestandtheile wechselt, meistens enthält er ½ Orthoklas, ¼ Andesin, ¼ Hornblende und Quarz. Die Reihenfolge, in welcher die Gemengtheile krystallisirten, war : Orthoklas und ungefähr zur selben Zeit Hornblende, dann Andesin. Quarz füllte die Zwischenräume aus, und formte sich in vollkommener Weise über den scharfen Krystallkanten. Hornblende, Andesin und selbst Quarz finden sich oft in der Mitte der Orthoklaskrystalle. Die Sphenkrystalle finden sich in den andern Mineralien, selbst im Orthoklas; ihre Bildung scheint vom Anfang der Krystallisation an vor sich gegangen zu sein. Der Glimmer entstand gleichzeitig mit der Hornblende, mit der er immer verbunden ist und selbst in ihrem Innern. Diese Ordnung ist nicht die der Schmelzbarkeit, eine Thatsache, welche auch von andern Beobachtern bei granitischen Gesteinen bemerkt wurde. Nach seiner, von uns bereits (1) mitgetheilten, Methode bestimmte Delesse die Volumina der Gemengtheile dieser Syenite und ihre chemische Zusammensetzung im Ganzen, und zwar in verschiedenen Varietäten 1, 2, 3. In der folgenden Zusammenstellung bedeutet f falben, b braunen Orthoklas, n weifsen, r rothen Andesin, H Hornblende, Q Quarz, die eingeklammerten Zahlen das spec. Gewicht, A den procentischen Gehalt an Gemengtheilen nach Volum, B den nach Gewicht :

(1) S. 1231 dieses Jahresberichts.

1. (2,67)			2. (2,72)			3. (2,72)		
A		B	A		B	A		B
30	fb	29	24	b	23	20	f	19
32	r	31	30	r	29	34	b	33
10	H	12	21	H	24	16	H	19
28	Q	27	25	Q	24	30	Q	29

Der Procentgehalt an entfernten Bestandtheilen ist :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO u. Rest
1)	70,74	14,24	2,21	2,74	1,97	3,87	3,07	1,14
2)	67,49	13,28	3,98	3,95	3,74	3,55	2,73	1,28
3)	70,03	13,21	2,85	3,88	2,93	3,09	2,90	1,17

Porphyr. (Melaphyr.)

Delesse (1) hat mehrere Porphyre (Melaphyre) aus den Vogesen und zur Vergleichung einige aus andern Ländern untersucht. Er kommt zu dem Schlufs, dafs die Felsarten feurigen Ursprungs, welche in derselben geologischen Epoche gebildet wurden, wohl Uebergänge in andere Felsarten darbieten können, welche von ihnen im Alter, in chemischer und mineralogischer Zusammensetzung verschieden sind; dafs sie auch Aenderungen in einzelnen Theilen erlitten haben können, aber diese zufällig und local sind und nicht das Ganze der Formation ändern. Er glaubt, dafs man folgendes Princip aufstellen kann : Im Allgemeinen sind die Felsarten desselben Alters von derselben chemischen und mineralogischen Zusammensetzung; und umgekehrt : Gesteine von derselben chemischen Zusammensetzung, von denselben und auf dieselbe Weise vereinigten Mineralien gebildet, sind von demselben Alter.

Die von Delesse untersuchten Gesteine sind nun : 1) Porphyr oder Melaphyr von Belfahy. Eine Art Labradorfeldspath und Augit bilden die wesentlichen Gemengtheile dieses Porphyrs, wir müssen aber wegen ihrer Beschreibung auf den mineralogischen Theil dieses Berichts verweisen (2). Unwesentliche sind : Schwefelkies, Epidot, Quarz, Kalkspath und ein chloritartiges Mineral. Diese liegen in einer Grund-

(1) J. pr. Chem. XLIII, 417; XLV, 219; theilweise Bullet. soc. géolog. [2] IV, 774; Arch. ph. nat. V, 258; Compt. rend. XXV, 636; Jahrb. Miner. 1847, 846. — (2) S. 1183.

Porphyr. (Melaphyr.) masse von sehr dunkelgrüner Farbe', die indessen doch vom Schwarzen bis in's Hellgrüne und Graue übergeht. Das Pulver ist im Allgemeinen lichtgrau gefärbt. Die Structur ist eine krystallinische, doch sind die Krystalle zu klein, um durch das Auge unterschieden werden zu können. Spec. Gewicht zwischen 2,803 bis 2,769. Die Grundmasse wirkt fast stets auf die Magnetnadel, um so stärker, je dunkler sie ist. Sie enthält gebundenes Wasser, gleich dem Feldspath, den sie einschliefst, und zwar von 3,59 bis 2,14 pC. Durch offenes Glühen nehmen die Gesteine eine bräunlich-grüne, röthliche Farbe an. Vor dem Löthrohr schmilzt die Grundmasse fast eben so schwer als der Feldspath zu einer bouteillengrünen Perle. Mit Borax giebt sie ein von Eisen gefärbtes Glas, und Phosphorsalz löst sie vollständig auf. Concentrirte Salzsäure löst innerhalb zwei Tagen in der Kälte 23 pC. der schwarzen Grundmasse auf. Analysirt wurden: 1) Schwärzlich-grüne Grundmasse des Porphyrs von Belfahy; 2) ziemlich dunkelgrüne Grundmasse des Porphyrs von der Sägmühle bei Puix; 3) röthliche Grundmasse des Porphyrs von Giromagny.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO u. NaO	HO
1.	53,17	19,77	8,56	0,51	3,87	4,96**)	7,02	2,14
2.	50,79	27,25*)	—	—	8,02	10,74**)		3,50
3.	49,82	29,74*)	—	—	7,31	10,93**)		2,20

*) Mit Fe_2O_3. **) Aus dem Verlust berechnet.

Das Gestein schmilzt im Glasofen vollkommen, und liefert ein dichtes Glas von muschligem Bruch und stark von Eisen gefärbt. Es wird dann durch Salzsäure vollständig zersetzt, wobei sich die Kieselerde körnig abscheidet. Auch dieses Glas wurde analysirt; die Analyse kommt mit der der Grundmasse No. 1) fast ganz überein, und es ergiebt sich daraus, dafs die mittlere Zusammensetzung der Grundmasse fast die der Gesammtmasse dieses Porphyrs ist. Auch zeigt die Grundmasse bei mikroscopischer Un-

tersuchung zwei Mineralien. Eine Berechnung der Gemengtheile aus dem spec. Gewicht nach der Formel : Porphyr. (Melaphyr.)

$$D = \frac{MS + NF}{M + N}$$

worin D das spec. Gewicht des Gesteins, S das des Augits, F das des Feldspaths bedeutet, M und N die Volumverhältnisse von Augit und Feldspath, welche in 1 Vol. des Gesteins enthalten sind, so dafs $M + N = 1$ ist, ergiebt 65 bis 70 pC. Feldspath für die dunkelsten Varietäten. Die Mineralien, welche die Grundmasse bilden, sind ebenfalls Labradorfeldspath, dessen Zwillingskrystalle sich unterscheiden lassen, und Hornblende, was Delesse daraus schliefst, dafs bei der Calcination der Abänderungen, welche Augit enthalten, der letztere eine dunklere Farbe annimmt, die Grundmasse dagegen im Allgemeinen mehr hellbraun oder röthlich wird, wie es bei den Dioriten und den dioritische Hornblende enthaltenden Porphyren der Fall ist. Es mufs indessen eine Hornblende von besonderer Zusammensetzung sein, da sie 53 pC. Kieselerde enthält, was nur selten der Fall ist; auch mufs sie Wasser und Thonerde enthalten, und endlich mufs die Menge des Kalkes kleiner sein, als in dem Feldspath, während die untersuchten Hornblenden gewöhnlich reich an dieser Erde sind.

2) *Spilit* (von Thirria so genannt) von Faucogney (Haute Saône), ein wahrer Mandelsteinporphyr. Ein Gestein von grüner, violetter, ins schwärzliche ziehender Farbe, von vollkommen homogenem Ansehen, krystallinischer körniger Textur, und dem Porphyr von Belfahy sehr nahe stehend. Die Blasenräume sind von kohlensaurem Kalk erfüllt, den ein wenig eisenhaltiger Chlorit umgiebt. Das spec. Gewicht ist = 2,906. Es ist magnetisch. Unter der Loupe bemerkt man grünliche Blättchen, die parallel ihrer Längenaxe sehr fein gestreift sind, was auf Zwillinge von Labrador deutet. Vor dem Löthrohr verhält es sich wie die Grundmasse des Gesteins von Belfahy, mit der es auch fast dieselbe Zusam-

Porphyr. (Melaphyr.) mensetzung hat, nur dafs es reicher an dem grünen Silicat (Hornblende) ist und kaum 55 pC. Labrador enthält.

SiO_3	Al_2O_3	FeO*)	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
54,42	20,60	9,44	0,93	3,64	3,87	4,48	0,94	1,47	100,29

*) Zum Theil als Fe_2O_3.

3) Delesse untersuchte auch den antiken grünen Porphyr, der dem Porphyr von Belfahy sehr nahe steht. Der Feldspath hat die Mischung des Labradors, wofür ihn auch Delesse hält. (G. Rose hielt ihn für Oligoklas.) Das spec. Gewicht der Grundmasse bei einer olivengrünen Varietät war = 2,915. Der Wassergehalt wechselte zwischen 3,99 und 1,80 pC.; er ist gröfser in den grünen als in den violetten Varietäten, und in jenen um so gröfser, als die Farbe schöner und dunkler ist.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO NaO KO	HO
53,55	19,43	7,55	0,85	8,02	7,93*)	2,67

*) Aus dem Verlust bei der Analyse mit kohlensaurem Natron bestimmt.

4) Melaphyr aus Tyrol. Delesse untersuchte eine Varietät, die zwischen Botzen und Colmar (?) gesammelt war. Die Grundmasse war hellgrau, schwach grünlich, reichlich mit kleinen Labradorkrystallen erfüllt. Bei aller sonstiger Uebereinstimmung mit dem Labrador der Vogesen sind sie grau und blättrig. Das Gestein ist magnetisch, wie alle Melaphyre, und man entdeckt hie und da kleine Octaëder von Magneteisen. Obgleich zwischen den Melaphyren Tyrols und der Vogesen eine grofse Analogie herrscht, so sind jene im Allgemeinen doch blasiger und leichter. Ihre mineralogische Zusammensetzung erscheint auch complicirter (Delesse bemerkte Hypersthen und Glimmer in einigen Stücken); ihr Wassergehalt ist kaum halb so grofs wie bei dem Melaphyr der Vogesen, er wechselt zwischen 0,73 bis 1,24 pC.

5) Porphyr von Tyfholms Udden bei Christiania. Diese Porphyre besitzen nur zum Theil den Character des Melaphyrs. Die Grundmasse ist rauchgrau, ins Röthlichbraune

ziehend. Sie enthält hellere Labradorkrystalle, die aber keine Zwillinge sind (vgl. S. 1183 dieses Jahresberichts). Die Grundmasse enthält vorzugsweise Labrador, dessen kleine Zwillingskrystalle sich in allen Richtungen kreuzen; ferner ein schwärzliches, glänzendes, eisenhaltiges Silicat, welches für Hornblende gehalten wird (von Cordier, Buch und Keilhau); aufserdem verworren krystallinische, feldspathartige Parthien und Magneteisen. Spec. Gewicht der Grundmasse = 2,771. Die Zusammensetzung ist im Mittel von zwei Analysen : Porphyr. (Melaphyr.)

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO KO	HO
55,29	18,78	9,46	8,14	3,48	8,68*)	1,17

*) Aus dem Verlust bestimmt.

Der Kieselsäuregehalt ist der des Labradors. Der Nadelporphyr Buch's ist eine Varietät von diesem.

Hinsichtlich der noch theilweise auf ihren Wassergehalt und spec. Gewicht untersuchten Melaphyre Norwegens, des Urals und Aegyptens und ihre Vergleichung mit dem Porphyr von Belfahy verweisen wir auf die Abhandlung selbst.

Einige der Thatsachen haben Wichtigkeit für die Beziehungen zwischen den Melaphyren und Basalten. Die Grundlage beider Gesteine ist dieselbe, Labrador; aufserdem enthalten beide Augit und Magneteisen, sowie Wasser. Es ist wahrscheinlich, dafs der basaltische Labrador selbst chemisch gebundenes Wasser enthält, gleich wie der der Melaphyre. Was die Zeolithe betrifft, so scheint es, dafs sie nicht einen Theil der Grundmasse bilden, sondern nur in Drusenräumen des Gesteins vorkommen.

6) Porphyr von Ternuay, ein Gestein, das von Einigen als Abänderung des Labradorporphyrs von Belfahy, von Andern als Uebergangsporphyr und Diorit, von Cordier mit dem Namen Ophitone bezeichnet wurde. Die wesentlichen Gemengtheile dieses Porphyrs sind Feldspath und Augit, von denen der erstere von dem Verfasser als eine eigenthümliche Feldspathgattung mit dem Namen Vosgit oder Vogesenfeldspath bezeichnet

Porphyr. (Melaphyr.) wurde, hinsichtlich dessen Beschreibung, sowie der des Augits, wir auf den mineralogischen Theil des Jahresberichts verweisen können (1). Bemerkenswerth ist hier nur, dafs beide wasserhaltig sind, dafs Delesse die Anwesenheit des Wassers in einem plutonischen Gestein durch den Druck erklärt, unter welchem seine Entstehung Statt fand, und dafs er dieses Wasser nach Scheerer's Theorie der polymeren Isomorphie für basisches Wasser hält. Als zufällige Gemengtheile enthält dieser Porphyr Schwefelkies und Magneteisen; in Höhlungen oder kleinen Gängen trifft man pistaziengrünen Epidot, Quarz, Chalcedon, eisenhaltigen Chlorit und einen rothen blättrigen Zeolith, welcher leicht verwittert und wahrscheinlich Heulandit ist. Zuweilen bemerkt man Glimmerblättchen in der Grundmasse, doch nur da, wo benachbarte Gesteine den Porphyr verändert zu haben scheinen; desgleichen Spuren von Diallag und verschiedenen Feldspathen, Oligoklas oder Andesin an den Gränzen des Gesteins. In charakteristischen Stücken besteht der Porphyr allein aus Vosgit und Augit. Wenn die Krystalle mikroscopisch werden, so erscheint das Ganze gleichmäfsig grün und enthält nur hier und da sehr grofse und ausgebildete Augitkrystalle. Spec. Gewicht 2,857 bis 2,833, bei dunkleren Varietäten 2,885. Glühverlust von acht Varietäten 3,02, 3,17, 3,25, 3,41, 3,45, 3,50, 3,57, 4,06 pC. Durchs Glühen nimmt er eine hellröthlich-braune Farbe an, und läfst seine Structur deutlich erkennen. Im Glasofen giebt er eine bräunlich-schwarze, strahlige, vollkommen krystallinische Masse, im Kohlentiegel aber blofs ein bouteillengrünes Glas. Durch Vergleichung der Dichtigkeit und Volumverhältnisse in der Einheit des Gesteinsvolumens fand Delesse, dafs der Porphyr von Ternuay 75 bis 80 pC. seines Volumens oder Gewichts an Vosgit enthält. Man kann diese Mengen durch das Verhältnifs der Wassermenge in einem Gewichtstheil des Gesteins und dem der beiden Ge-

(1) S. diesen Jahresber. S. 1172. 1183.

mengtheile controliren, oder auch durch die Mengen von Kalkerde u. s. w. aus der Masse des Porphyrs, wodurch dieselben Zahlen erhalten werden. Hiernach besteht also der Porphyr als Ganzes aus :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	NaO	KO	HO	Sme.
1) 26 Augit :	12,7	1,3	1,9	—	4,2	4,9	—	—	0,6	99,3
74 Vosgit :	36,5	22,3	0,5	0,4	1,5	3,2	3,6	3,3	2,4	
2) 19 Augit :	9,3	1,0	1,4	—	3,0	3,6	—	—	0,4	99,4
81 Vosgit :	39,9	24,4	0,6	0,5	1,6	3,5	3,9	3,7	2,6	

Delesse hat auch vier veränderte Uebergangsschiefer aus der Nähe des Porphyrs untersucht und dabei gefunden, dafs in dem Mafse, als das Gestein sich dem Schiefer nähert, der Gehalt an Wasser und Kieselerde gröfser wird, während der Kalk zurücktritt. Uebergangsschiefer.

	Sp. Gew.	SiO_3	Al_2O_3 Fe_2O_3 MgO	CaO	NaO u. KO	HO
1.	2,852	52,7	34,0	2,4	7,5 *)	3,4
2.	2,764	60,8	29,6	0,5	4,2 *)	4,9
3.	2,752	62,7	26,0	0,8	6,0 *)	4,5
4. †)	2,743	60,0	30,0	0,5	4,2 *)	5,0

*) Mit MgO. †) Drei Meter von der ersten Probe entfernt.

Delesse (1) hat der französischen Akademie eine Mittheilung über den Protogyn gemacht, den er hauptsächlich wegen seines Uebergangs in geschichtete Gesteine für eine metamorphische Gebirgsart hält. Seine Hauptbestandtheile sind Quarz, Orthoklas, Oligoklas, zweiaxiger, sehr eisenreicher Glimmer und eine Talkvarietät. Vom Granit unterscheidet er sich durch die Gegenwart des Talkes, der sich bei diesem nur zuweilen in geringer Menge findet. Die mineralische wie chemische Zusammensetzung wechselt etwas. Ein vom Gipfel des Mont-Blanc entnommenes Handstück von Protogyn ergab bei der Analyse : Kieselerde 74,25, Thonerde 11,58, Eisenoxyd 2,41, Manganoxyd Spuren, Kalkerde 1,08, Magnesia, Kali und Natron 10,01, Wasser 0,67. Protogyn.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXV, 114 ; Bullet. soc. géolog. [2] VI, 230 ; Instit. 1848, 287 ; Compt. rend. XXVI, 306 ; Arch. ph. nat. X, 240; Phil. Mag. [3] XXXIV, 233 ; Jahrb. Miner. 1849, 360.

Arkose. Wassergehalt ist 2 pC., also viel weniger wie in den gewöhnlichen Thonen. In Adern finden sich Quarz, Eisenglanz, Schwerspath, Flufsspath und Chalcedon, welche alle auch sehr oft in der Masse der Felsart vorkommen. Die Gerölle des Sandsteins, die aus Granit, Quarz, Kieselschiefer u. s. w. bestehen, zerfliefsen unmerklich in ein chalcedonisches oder hornsteinartiges Bindemittel, dessen Ablagerung in Schichten man oft wahrnimmt. Nach Delesse haben sich die Feldspathkrystalle nach der Ablagerung des Sandsteins auf nassem Wege gebildet, es hat aufserdem eine Aufnahme von Kieselerde Statt gefunden, die von Geisirn oder heifsen Quellen geliefert wurde.

Gabbro. G. Rose (1) beobachtete am Zobtenberg in Schlesien einen geschichteten Gabbro, der zwischen Serpentin und Granit liegt und auf dem letztern ruht. An andern Stellen geht er in einen grünen Schiefer, an noch andern in Serpentin über. Rose schliefst daraus, dafs der Gabbro und vielleicht auch der Serpentin durch den Einflufs des Granits auf frühere Sedimentärbildungen umgewandelte Gesteine sind.

Nach Burat (2) bestehen constante Verhältnisse des Zusammenvorkommens der Trappgesteine — worunter er alle Silicate mit den isomorphen Basen der Magnesia, des Kalkes und Eisenoxyduls, also den Grünstein, die Hornblendegesteine, Mandelsteine, Spilite, Variolithe, Euphotide und Serpentine begreift — mit den Erzgängen, und er hat dieselben für den toscanischen Serpentin und Gabbro, ferner für die nassauischen Grünsteine und Schalsteine, die Blattersteine des Harzes, für das Vorkommen der Kupfererze auf Cuba und am Obersee in Canada nachgewiesen. Die toscanischen Serpentine hält er für Eruptivgesteine, dagegen den Gabbro für ein Contactproduct. Er unterscheidet zwischen dem grünen und rothen Gabbro, von denen der erstere einen Uebergang vom Serpentin zum rothen Gabbro und in offen-

(1) Bullet. soc. géolog. [2] IV, 1061. — (2) Ann. des mines [4] XIII, 351.

bar geschichtete Gesteine (Galestri und Mattoni) bildet. Gabbro.
Der grüne Gabbro ist steatithaltig wie die Serpentine, mit denen er bisweilen verschmolzen ist, geht in den rothen Gabbro über, indem er zuerst gefleckt und dann allgemein durch Aufnahme von Eisenoxyd roth gefärbt wird. Die Kupfer- und Eisenerze sind in diese Contactgesteine eingelagert, oder in eruptiven Hornblendegesteinen eingesprengt, welche ihrerseits mit den Serpentinen verbunden sind. Die Steatitadern, welche oft den grünen und rothen Gabbro von den Serpentinmassen trennen und andre Male im Gabbro parallel mit gekrümmten Contactflächen laufen und seine Schichtungsflächen andeuten, hält Burat für eingedrungene Massen, welche unmittelbar den Serpentineruptionen folgten.

Der Eisenglanz, sowie die andern Erze, die mit dem Gabbro und in den geschichteten Gebilden in der Nähe des Contacts mit dem Serpentin vorkommen, sind nach Burat ein Resultat metallischer Emanationen aus der Tiefe. Gleichen Ursprungs sind die Erze im Dillenburgischen u. s. w. Der Schalstein von Nassau, die Blattersteine vom Harz und der Gabbro von Italien — Felsarten, die alle aus den metamorphischen Einflüssen in Berührung mit Trappgesteinen hervorgehen — haben einen weiteren gemeinsamen Character in der starken Röthung der Felsarten und der massenhaften Ausscheidung des Eisenoxyds. Im normalen Zustand sind diese Gesteine grün, zeigen mehr oder weniger den Character der Trappmassen, denen sie untergeordnet sind, und bilden einen Uebergang zwischen dem eruptiven Gestein und dem erhobenen Schichtgestein. Die Quantität Eisenoxydul, welche sie in diesem normalen Zustand enthalten, schliefst die Annahme aus, dafs hier blofs eine höhere Oxydation des vorhandenen Eisens statt gefunden; das Eisen ist in solcher Menge hinzugefügt worden, dafs sich diese Felsarten durch Uebergänge und Contactverhältnisse an die Ansammlungen des reinen Eisenoxyds anschliefsen. Derselbe Eisengehalt findet sich bei dem einfachen rothen Thonschiefer von Dillenburg, dem rothen

Gabbro. Kieselschiefer vom Harz, dem Galestri und dem rothen Jaspis von Toscana; es sind überall unterirdische Emanationen von Eisenoxyd, die dem Aufbruch der Trappgesteine folgten, dasselbe, was die Producte der Solfataren der heutigen Epoche, die Eisenglanzbildungen in den Vulkanen der Jetztwelt sind.

Auch der bunte Sandstein, der Vogesensandstein, die bunten Mergel und im Allgemeinen die Gyps- und Salzmergel der secundären Zeit zeigen diese Färbung durch wasserfreies Eisenoxyd, das sich auch überall in diesen Formationen in gröfseren Massen angesammelt hat, und Burat schliefst hieraus, dafs das Innere der Erde während der ganzen geologischen Zeit ein Heerd andauernder Emanationen war, die eine ungeheure Masse Eisenoxyd an die Oberfläche brachten; das wasserfreie Product mischte sich mit dem Sediment, oder schob sich in concentrirten Lagern zwischen die durch die Trappgesteine erhobenen Sedimentgesteine.

Laven. Genth (1) untersuchte verschiedene Laven des Hekla, die Bunsen mitgebracht hatte :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	KO	MnO CoO NiO	Sme.
1. Thjorsá Lava (ein ält. Strom)	49,60	16,89	11,92	7,56	13,07	1,24	0,20	Spuren	100,48
2. Lava von Háls (jüng.)	55,92	15,08	15,18	4,21	6,54	2,51	0,95	Spur	100,39
3. Lava von Efrahvolshraun (noch jünger) .	60,06	16,59	11,37	2,40	5,56	3,60	1,45	Spur	101,03
4. Lava von 1845 . .	56,68	14,93	13,93	4,10	6,41	3,46	1,07	Spur	100,58
5. Asche vom Ausbr. 1845 (von reiner Schneefläche entnommen).	56,89	14,18	13,35	4,05	6,23	2,35	2,64	0,54	100,23

1) Grünschwarze Grundmasse, voller Blasenräume, zum Theil ausgefüllt mit den beiden andern Gemengtheilen, einem neuen Mineral Thjorsauit und Chrysolith, zum Theil leer und dann in den Wandungen mit kleinen rhombischen

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 13; Arch. ph. nat. IX, 72.

Krystallflächen. Die Grundmasse bildet etwa $\frac{2}{3}$ der ganzen Lava, ist aber so mit andern Bestandtheilen durchwachsen, dafs sie nicht rein erhalten werden kann. Das Verhältnifs, in welchem die Bestandtheile in dieser Lava enthalten sind, läfst sich ausdrücken durch die Formel $5 (3 RO, 2 SiO_3) + (4 Al_2O_3, 3 SiO_3)$. Ueber den Thjorsauit und Chrysolith vergl. den mineralogischen Jahresbericht (1). Lava.

2) Krystallinisch, von unbekanntem, vielleicht rhombischem Krystallsystem, bemerkbarer Spaltbarkeit, unebenem Bruch, mattem, auf den Krystall- und Spaltungsflächen schwachem Glasglanz, undurchsichtig, grauschwarz. Strichpulver grau. Spec. Gew. bei 5° = 2,919. Härte 5,5 bis 6. Schwach magnetisch. Schmilzt vor dem Löthrohr in kleinen Stücken zu einer schwarzen glasigen Kugel, und giebt mit Borax und Phosphorsalz Eisenreactionen. In Salzsäure unauflöslich. Derb, feinkörnig krystallinisch, voller Blasenräume, in denen sich sehr kleine rhombische Krystallflächen wahrnehmen lassen. Selten ist ein weifses, krystallinisch blättriges Mineral (Thjorsauit?) und schlackiges Magneteisen eingesprengt. Genth nimmt hierfür die Formel an : $(3 RO, 2 SiO_3) + (Al_2O_3, 2 SiO_3)$. Die Analyse zeigt dieselbe Zusammensetzung wie Laurent's Wichthyn (Wichtisit, Hausmann).

3) Unkrystallinisch, Bruch uneben in's Muschlige. Matt. Schwarz ins Graue. Strichpulver grau. Spec. Gew. bei 5° = 2,776; Härte = 5,5 bis 6. Schwach magnetisch. Die scheinbar fast dichte Masse enthält viele sehr kleine Blasenräume, welche selten die Gröfse eines Hirsekorns erreichen. In der Lava sind etwa 2 bis 3 pC. eines weifsen, feldspathartigen, krystallinisch-blättrigen Minerals eingesprengt (Orthoklas?). Aufserdem sind noch in viel geringerer Menge Chrysolith und schlackiges Magneteisen eingewachsen. Annäherungsweise wird das Verhältnifs der Bestandtheile ausgedrückt durch die Formel : $(3 RO, 2 SiO_3) + (Al_2O_3, 3 SiO_3)$.

(1) S. 1173, 1179.

Laven. 4) Krystallinisch, Bruch uneben ins Muschlige. Schwarz ins Graue, auf den sehr kleinen Krystallflächen metallischer Glasglanz, im Uebrigen schwacher Glasglanz bis matt. Strichpulver grau. Spec. Gew. bei 5° = 2,819. Härte 5,5 bis 6,5. Schwach magnetisch. Vor dem Löthrohr und gegen Salzsäure sich wie die vorigen verhaltend. Blasig bis dicht, in den Blasenräumen zeigen sich die kleinen Krystallflächen. Ein feldspathartiges Mineral, vielleicht das nämliche, wie in der Lava von Efrahvolshraun, ist auch in dieser, doch in viel geringerer Menge und kleineren Krystallen ausgeschieden. Ihre Zusammensetzung läfst sich durch die Formel $(3\ RO, 2\ SiO_3) + (Al_2O_3, 2\ SiO_3)$ ausdrücken.

5) Kleine Schlackentheilchen von der Gröfse einer kleinen Felderbse bis zur Staubform; matt bis zu schwachem Glasglanz. Schwarzgrau, hin und wieder roth gebrannt. Strichpulver grau.

Die Heklalaven unterscheiden sich dadurch von den Laven des Vesuv's und Aetna's, den meisten Basalten und Phonolithen, dafs sie keinen durch Salzsäure ausziehbaren gelatinirenden Bestandtheil enthalten, sondern bis auf Spuren von Magneteisen unlöslich in dieser Säure sind; alle enthalten einen wesentlichen Bestandtheil von der Zusammensetzung des Wichtisit, und wenn die Elemente nicht in dem Verhältnisse des Wichtisits vorhanden sind, so scheiden sich in und neben diesem andere Mineralien aus, wie Thjorsauit, Chrysolith, Orthoklas?, Magneteisen u. s. w.

Geschichtete Gesteine. In Folge seiner Analysen des Haydenits, des Steatits und des Talks kommt Delesse (1) zu der Ueberzeugung, dafs die Talkgesteine keinen eigentlich plutonischen Ursprung haben, sondern dafs die Talk- und Steatitschiefer, der Gneufs, der Protogyn und alle analogen Gesteine einen gemischten Ursprung haben, und dafs sie zuerst auf

(1) Ann. des mines [4] XIII, 235; Arch. ph. nat. IV, 85.

wässrigem Wege gebildet und nachher auf feurigem Wege verändert worden sind.

Serpentinschiefer. Delesse (1) untersuchte einen Schiefer von Villarota am Po von grün-graulicher Farbe, mit Perlmutterglanz, in dünnen Blättern durchscheinend, der sich leicht schneiden und pulvern läfst, sich fettig anfühlt nnd ein spec. Gew. von 2,644 hat. Beim Calciniren wird er graubraun, schmilzt vor dem Löthrohr schwer und nur in dünnen Splittern zu einem weifsgrauen Glas. In Phosphorsalz hinterläfst er ein kleines Kieselskelett. Mit Kobaltsolution giebt er eine Lilafärbung. Von Säuren wird er leicht angegriffen und hinterläfst pulverige Kieselerde. Zwei Analysen ergaben im Mittel: Kieselerde 41,34, Thonerde 3,22, Eisenoxydul 5,54, Magnesia 37,61, Wasser 12,06 pC., nebst Spuren von Chromoxydul und Manganoxydul. Hiernach stellt Delesse die Formel auf $3\,RO_3, SiO_3$. Den physikalischen Eigenschaften nach könnte man diesen Schiefer Talkschiefer oder Chloritschiefer nennen, die Analyse nähert ihn aber viel mehr dem Serpentin. Delesse betrachtet ihn darum als Serpentinschiefer, und zählt hierzu noch den Marmolit von Vanuxem und mehrere von Schweitzer analysirte Schiefer aus den Alpen.

Dolomit und Dolomitbildung. Fournet (2) giebt eine Geschichte des Dolomits als Mineralspecies wie als Felsart, deren wir indessen hier nur erwähnen können.

Monheim (3) untersuchte Dolomit von der Grenze des Altenberger Galmeilagers. Derselbe bestand aus :

SiO_3	CaO, CO_2	MgO, CO_2	ZnO, CO_2	FeO, CO_2	MnO, CO_2
0,48	54,31	43,26	1,38	0,99	0,56

Morlot (4) untersuchte ein sandiges Dolomitgestein vom Hausberg bei Stübing, eine geschichtete schiefrige,

(1) Ann. des mines [4] XIV, 79; Arch. ph. nat. VIII, 111; Jahrb. Miner. 1848, 658. — (2) Ann. de la soc. roy. d'agricult. de Lyon 1847; Arch. ph. nat. VI, 240; Jahrb. Miner. 1848, 102. — (3) Verhandl. des naturhist. Vereins der preufs. Rheinl. 1848, 41; Jahrb. Miner. 1848, 826. — (4) Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) II, 242.

Dolomit und Dolomitbildung.

schwach gelblich-rothe, leicht ritzbare, mit Säuren aufbrausende, im Bruch erdige Masse. Die Untersuchung ergab :

Sp. Gew.	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO CO_2	Rückst. unlösl. in ClH
2,69	13,8	6,6	2,2	1,6	20,7	55,0

Der Rückstand enthielt 61,5 pC. Kieselerde, 23,4 Thonerde, 3,4 Eisenoxyd, 8,2 Kali und 3,5 pC. Natron, so dafs das Ganze aus 45 pC. unreinem Dolomit und 55 pC. feldspathartigem Sand besteht.

Morlot (1) hat eine Theorie der Dolomitbildung aufgestellt und dieselbe durch einen Versuch zu begründen gesucht. Haidinger, von der häufigen Vergesellschaftung des Dolomits mit Gyps ausgehend, hatte schon früher die Vermuthung geäufsert, dafs die Magnesia als schwefelsaures Salz zugeführt worden sei, und dieselbe den Kalkstein, bei gleichzeitiger Ausscheidung von Gyps, in Dolomit verwandelt habe, und dafs der Vermittler jener Molecularbewegungen das Wasser gewesen, in welchem das Bittersalz leicht und der Gyps nur schwer löslich sei. Also mufste eine Bittersalzlösung den kohlensauren Kalk zu dem Doppelsalz des Dolomits, bei gleichzeitiger Bildung von Gyps, umwandeln. Da aber eine Gypslösung, durch pulverisirten Dolomit filtrirt, diesen in reinen kohlensauren Kalk bei gleichzeitiger Ausscheidung von Bittersalz verwandelt, so vermuthete Haidinger, dafs eine erhöhte Temperatur bei zunehmender Erdtiefe und entsprechend vergröfsertem Druck die Verhältnisse umkehre, und dafs, obschon in der Kälte und unter dem gewöhnlichen Luftdruck eine Gypslösung den Dolomit zu Kalkstein und Bittersalz umwandle (wie Haidinger das Ausblühen von Bittersalz aus den Felsen in der Nähe eines Gypsbruches beobachtete), bei erhöhter Temperatur und unter einem gröfseren Druck die chemische Reaction gerade die umge-

(1) Haiding. Berichte (vergl. S. 1147) II, 393. 461 u. IV, 185; Pogg. Ann. LXXIV, 591; Jahrb. Miner. 1847, 862 u. 1848, 489.

kehrte wäre, so dafs also das Bittersalz den Kalkspath zu Dolomit und Gyps umwandeln würde. Haidinger schätzte die erforderliche Erdwärme auf höchstens 200°, was einem Druck von 15 Atmosphären entspricht. Morlot zeigte nun durch den Versuch, dafs ein Gemenge von krystallisirtem Bittersalz und gepulvertem Kalkspath in den Gewichtsverhältnissen von 1 zu 2 Atomen in einer zugeschlossenen Glasröhre eingeschlossen, bei der genannten Temperatur und Druck sich so vollständig zu dem Doppelsalz von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia und zu schwefelsaurem Kalk zersetzte, dafs keine Spur von Bittersalz übrig blieb. Dolomit und Dolomitbildung.

Elie de Beaumont (1) hatte berechnet, dafs, wenn in einem gemessenen Raume ein Doppelatom Kalkstein durch ein Atom Dolomit ersetzt wird, wegen des gröfseren specifischen Gewichtes des Ganzen bei einem niedrigeren Atomgewicht der Magnesia eine Anzahl von Drusenräumen = 12 pC. des ganzen Volums übrig bleiben mufs. Morlot fand nun durch unmittelbare Untersuchung eines Dolomits vom Prediel 12,9 pC., ganz nahe übereinstimmend mit der Theorie.

Dana (2) machte zu dieser Dolomitlehre die Bemerkung, dafs viele dichte Kalksteine von Amerika 30 bis 40 pC. kohlensaure Magnesia enthalten, und dafs diese Gesteine kein Zeichen der Wirkung von Hitze darbieten. Eine Analyse frischer Korallen von Silliman d. j. ergab weniger als 1 pC. Magnesia. Aber in einem dichten Korallenkalk fand er 38,07 pC. kohlensaurer Magnesia; dieser hatte durchaus keine Hitze erlitten. Ein anderes, aus Trümmern von Korallen bestehendes Gestein gab 5,29. Dieses zeigt, dafs es Umstände giebt, unter welchen das Magnesiasalz des Oceans und der kohlensaure Kalk der Korallen auf einander wirken, und einen Magnesiakalk bei

(1) Compt. rend. XXVI, 311; Sill. Am. J. [2] VI, 268; Bull. géolog. [2] V, 243; Arch. ph. nat. VII, 324; siehe auch Bull. géolog. 1837, 174. — (2) Sill. Am. J. [2] VI, 268.

Dolomit und Dolomitbildung.

der gewöhnlichen tropischen Temperatur des Wassers produciren können. Diese Thätigkeit kann das Festwerden zum Fels begünstigen, welche unter dem Seewasser im Fortschritt ist (1).

Frapolli (2) hat der Berliner Academie Untersuchungen über das geologische Vorkommen der Gypse, der Dolomite und des Steinsalzes in den Umgebungen des Harzes vorgetragen, und dabei höchst unwahrscheinliche Ideen über deren Bildung mitgetheilt, weshalb wir sie hier übergehen.

Sandberger (3) spricht sich nach seinen Untersuchungen der Dolomite in Nassau für die schon von Grandjean (4) aufgestellte Ansicht aus, dafs die Dolomite allmälig aus einem magnesiareichen schwarzen Kalke entstehen, indem sie durch kohlensäurehaltige Wasser zersetzt werden, wobei die Resultate der Zersetzung zweifach-kohlensaurer Kalk, welcher weggeführt wird und sich in Klüften des Gesteins als Kalksinter oder Kalkspath wieder absetzt, und Dolomite sind. Die Metalloxyde, gleichfalls in dem ursprünglichen Gestein oft in bedeutender Menge enthalten, werden niedergeschlagen, und so erklärt sich ihr constantes Vorkommen mit dem Dolomit. Doch will er diese Meinung vor genauer Prüfung nicht auf alle Dolomite übertragen. (Alles, namentlich die Umwandlung des Kalksteins in Dolomit nur in den oberen Teufen und in der Nähe von Spalten, spricht für eine solche einfache Pseudomorphosen-

(1) Ein Süfswasserkalk aus der Braunkohlenformation bei dem Dorfe Rödgen in der Nähe von Giefsen hat einen sehr grofsen Gehalt an Magnesia. Zwei Analysen ergaben nach Knapp:

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3	Unlösl.
1)	42,80	49,63	1,65	1,42
2)	46,42	38,03	1,39	11,21

(2) Pogg. Ann. LXIX, 481; Bull. soc. géolog. [2] IV, 832; Jahrb. Miner. 1847, 609; 1848, 629. — (3) Uebersicht der geol. Verhältnisse des Herzogth. Nassau, Wiesbaden 1847. — (4) Ueber Dolomite im Lahnthal, Jahrb. Miner. 1844, 543.

bildung desselben aus magnesiahaltigem Kalk. Ist doch jeder Kalkstein durch eine solche innere Umbildung hindurchgegangen. Es ist auch zu bemerken, dafs kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia für sich viel leichter auflösbar sind, als die durch ihr Zusammentreten gebildete Doppelverbindung, der Dolomit.) Dolomit und Dolomitbildung.

Nauck (1), in einer Untersuchung über die bekannten Specksteine von Göpfersgrün, hält dieselben, so wie die daselbst auftretenden Dolomite für auf nassem Wege gebildete Pseudomorphosen. Kohlensäurehaltiges Wasser zersetzte die vorhandenen Silicate, und setzte die gelösten Substanzen, unter denen namentlich Magnesia und Kieselsäure in Betracht kommen, an anderen Orten wieder ab. Enthielt das Wasser kohlensaure Magnesia, so verwandelte es den dort auftretenden (sogenannten) Urkalk in Dolomit; enthielt es Kieselsäure, so bildeten sich in den vorhandenen Klüften und Spalten Quarzkrystalle; enthielt es kieselsaure Magnesia, so wurden die vorgefundenen Gesteine zu Speckstein verwandelt. Hierbei wird eine Veränderung des mineralischen Gehalts der Gewässer angenommen. Man kann aber auch annehmen, dafs das atmosphärische Wasser kieselsaure Magnesia auflöst, hierauf ein Kalklager durchdringt, den kohlensauren Kalk auflöst, wobei nun die Neigung der Magnesia zu Doppelverbindungen bewirkt, dafs sie ihre Verbindung mit der Kieselsäure aufgiebt, sich mit der im Wasser vorhandenen Kohlensäure verbindet und mit dem gelösten kohlensauren Kalk die Doppelverbindung des Dolomits bildet. Die frei gewordene Kieselsäure setzte sich in den Drusenräumen des Dolomits als Quarz oder Opal ab. So lange die Lösung der kieselsauren Magnesia kohlensaure Kalkerde findet, so lange wird die Dolomit- und die Quarzbildung dauern. Ist diefs aber nicht mehr der Fall, so setzt das Wasser seinen Gehalt an kieselsaurer Magnesia als Speckstein ab, und verwandelt endlich Dolomite und Quarzkrystalle ebenfalls in Speckstein.

(1) Pogg. Ann. LXXV, 129.

Faserkohle. Lycopodiaceen begannen sich aufzulösen und zu zerfallen, während die härteren und nicht in gleichem Grade in der Zersetzung vorgeschrittenen Araucarien in einzelnen Stückchen mit zur Masse gezogen wurden oder oben aufschwammen, bis diesem Zersetzungsprocefs durch Bedeckung ein Ende gemacht wurde. In der Faserkohle soll man ohne Schwierigkeit die Holzstructur, parenchymatöse Holzzellen und Markstrahlen schon mit der Loupe leicht erkennen können. (Jedenfalls ist es nach dieser Ansicht für die Entstehung der Faserkohlen auffallend, dafs gerade in ihnen die Zersetzung am allerweitesten fortgeschritten ist, da wenigstens englische Faserkohle aus St. Helens im Platintiegel bei gewöhnlichem Feuer nicht zu verbrennen ist. Auch findet sie sich dort so regelmäfsig und gleichförmig zwischen den Schichten und in den Klüften, dafs diese gleichförmige Ablagerung von Stückchen von Coniferenholz über einem werdenden Kohlenflötz nur schwer zu begreifen ist.) Göppert stellte auch einen Versuch an, um die nasse Bildungsweise der Kohle nachzuweisen. Er liefs nämlich Vegetabilien längere Zeit unter Zutritt von Luft in Wasser liegen, dessen Temperatur am Tage 100° und des Nachts etwa 62° bis 75° betrug, und erhielt bei manchen Pflanzen schon nach einem Jahre, bei andern erst in zwei Jahren, ein Product, welches in seiner äufseren Beschaffenheit von Braunkohle nicht mehr zu unterscheiden war. Steinkohlen erhielt er aber erst durch einen Zusatz von etwas Eisenvitriol (½ Drachme auf 6 Unzen Pflanzen). Er glaubt zwar nicht, dafs die natürliche Bildung der Steinkohle in einer so hohen Temperatur vor sich gegangen sei, aber die Zeit habe bei dieser dasselbe bewirkt, und im Experiment sei es blofs auf Beschleunigung abgesehen.

Göppert meint auch, dafs die Bildung fossiler Harze, z. B. des Bernsteins, durch seine Methode anschaulich gemacht werden könne. Venetianischer Terpentin mit Zweigen von *Pinus larix* veränderte unter diesen Umstän-

den seinen specifischen Geruch, und hatte nach Jahresfrist schon fast die Fähigkeit verloren, sich in Weingeist aufzulösen. Fasorkohle.

Lyell hat fast zu gleicher Zeit dieselbe Ansicht über Steinkohlenbildung ausgesprochen (1). Ebenso Lesquereux (2).

Binney (3) glaubt ebenfalls, dafs die Kohlenpflanzen an Ort und Stelle gewachsen und zwar in Salzmarschen, wegen der Anwesenheit von Nautilus, Goniatiten u. s. w., obgleich man auch Cypris und Unio findet.

Nöggerath (4) machte der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn am 6. Mai 1847 eine Mittheilung über die Braunkohlen auf der Hardt bei Pützchen, welche zu einem Drittheil der ganzen Förderung ihre ursprüngliche Natur eines gewöhnlichen bituminösen Holzes beim Austrocknen in die allerschönste Pechkohle mit vollkommen muscheligem Bruche und dem characteristischen Fettglanz verwandeln, während an andern Orten, z. B. am Meifsner, die Pechkohle völlig ausgebildet in der Erde lagert. Bischof stellte Versuche über die Ursache dieser Umwandlung an, indem er Stücke der Kohle in der Grube in Flaschen einschlofs, und diese unter der Luftpumpe mittelst Schwefelsäure trocknete. Diese verwandelte sich schon nach einigen Tagen wirklich in Pechkohle. Als Stücke jener in der Grube gesammelten Braunkohle 8 Tage in einer verkorkten Bouteille liegen geblieben, hatte sie 11 pC. Sauerstoff der eingeschlossenen Luft absorbirt, ohne Kohlensäure gebildet zu haben. Die Kohlen hatten sich nicht im mindesten verändert. Die Umwandlung in Pechkohle hängt also wesentlich von der Austrocknung ab, es mag aber auch Sauerstoffabsorption eine Pechkohle.

(1) Sill. Am. J. [2] III, 89. — (2) Quelques recherches sur les marais tourbeux en général, Neufchatel 1844; Mém. Soc. Scienc. nat. Neufchatel, III; Arch. ph. nat. VI, 154, 158. — (3) Phil. Mag. [3] XXXI, 259; Manchester Literary and Philosoph. Society's Memoirs, VII; Arch. ph. nat. VI, 242. — (4) Jahrb. Miner. 1848, 603.

Mitursache sein, da die in einem warmen Zimmer getrocknete Kohle vollständiger umgewandelt war, als jene Stücke unter der Luftpumpe. Die natürlichen Pechkohlen, welche vorkommen, scheinen Umstände von Austrocknung in den Flötzen, Zerklüftung durch Basalt, Verwerfung der Flötze und Zutritt der Luft, auch die Hitze des Basaltes vorauszusetzen. Die Absorption des Sauerstoffs erklärt auch die Stickwetter in Braunkohlengruben.

Imatrasteine. Parrot (1) hatte den bekannten concretionären Formen im Schuttgebirge Finnlands, den Imatrasteinen, einen organischen Ursprung zugeschrieben, und sie für versteinerte Weichthiere gehalten, wobei er sich auch darauf stützte, dafs er in ihnen Kalk und Schwefel gefunden haben wollte, und sie in einem Gesteine vorkommen sollen, das keine Spur dieser Elemente enthielt. Virlet (2) dagegen hält sie für blofse Kalkthonknauern, in Folge von Molecularattraction entstanden. Bei Analysen von Imatrasteinen, die er durch Salvétat vornehmen liefs, fand dieser den thonigen, mit dem Kalk gemischten Sand sehr veränderlich in seiner Zusammensetzung, aber er enthielt *nie* Schwefel. Die Analyse ergab : Kohlensäure 21,03, Kalkerde 26,77, Wasser 2,51, Kieselerde 34,06, Thonerde 9,00, Eisenoxydul-Eisenoxyd 4,00, Manganoxyd 2,00, Alkali 0,49, Titansäure und Magnesia in Spuren, Verlust 0,14.

Koprolithen. Dana (3) zerlegte die Koprolithen aus dem Sandstein im Flufsthale des Connecticut. Es kommen diese Koprolithen mit den bekannten Fufsspuren vor. Sie enthalten : basisch-phosphors. Kalk und Magnesia 39,60, kohlens. Kalk 34,77, harns. Ammoniak und Kalk 3,00, Chlornatrium 0,50, schwefels. Kalk und Magnesia 1,75, organische Stoffe und Wasser 7,30, Sandsteintheile 13,09.

Meteorsteine. Rammelsberg (4) hat den Meteorstein von Juvenas

(1) Petersb. Acad. Bull. 1839, VI, 183; Jahrb. Miner. 1840, 714; Bronn's Geschichte der Natur, I, 235. — (2) Bullet. géolog. II, 219 u. IV, 22. — (3) Jahrb. Miner. 1847, 729. — (4) Pogg. Ann. LXXIII, 585; Pharm. Centr. 1848, 289.

von Neuem untersucht, welcher durch die mineralogische Untersuchung von G. Rose so bekannt geworden ist, und als dessen Bestandtheile derselbe Augit, Labrador und Magnetkies angegeben hatte. Shepard (1) hatte behauptet, dafs der feldspathartige Gemengtheil desselben Anorthit sei, und dieser Meinung schliefst sich nun auch Rammelsberg an. Die Analyse des Steins ergab : 36,77 durch Säuren zersetzbares (A) und 63,23 durch Säuren nicht zersetzbares (B) von der Zusammensetzung : Europäische Meteoriten. Meteorstein von Juvenas.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	PO_5	FeS	FeO	TiO_2	FeO,Cr_2O_3
A	44,38	33,73	3,29	18,07	0,36	1,03	0,33	0,54	0,71	—	—	—
B	52,07	0,24	—	5,68	9,98	0,41	—	—	—	30,81	0,16	2,13

Der Meteorstein von Juvenas besteht folglich aus Anorthit (etwa 36 pC.), Augit (etwa 60 pC.), Chromeisen (1,5 pC.), Magnetkies (½ pC.) und vielleicht kleinen Mengen von Apatit und Titanit.

Borissiak (2) in Charkow giebt Nachricht von einem Meteorsteinfall, der sich am 30. Oct. (alten Styls?) 1843 dreifsig Werste südwestlich von Werchne Tschirskaja Stanitza am Don zugetragen. Der Stein hat die Gestalt einer dreiseitigen Pyramide mit einer concaven, einer convexen und einer ebenen Fläche, wiegt 8 Kilog. 30 Grm. und besitzt ein spec. Gewicht = 3,58. Mit dem Magnet können 30 pC. metallische Theile herausgezogen werden. Eine etwa 0,2 Lin. dicke Kruste, die den Stein allseitig bis auf die vier Ecken umgiebt, ist schwarz, matt, hart (das Glas ritzend), spröde und an einigen Stellen mit Eisentheilchen durchsetzt. Die innere Masse hat ein grobes erdiges Gefüge, eine hellgraue Farbe und matten Bruch, mehr Glashärte und ist von feinen Adern durchsetzt, deren einige mit einer schwärzlichen Masse gefüllt sind. Vor dem Löthrohr schmilzt sie nicht, verändert aber ihre Farbe und wird magnetisch. Mit Borax giebt sie eine glasige Schlacke, Meteorstein am Don.

(1) Sill. Am. J. [2] II, 377. — (2) Petersb. Acad. Bull. V, 196; Pogg. Ann. Ergänzungsb. II, 366.

die beim Erkalten schwarz wird. Sie löst sich nur zum Theil in Säuren, in Salzsäure besser als in Schwefelsäure, und haucht mit ersterer einen Schwefelwasserstoffgeruch aus. In der dem Trachyt ähnlichen Masse liefsen sich erkennen : Metallisches Eisen, Schwefeleisen, kleine, kaum wahrnehmbare, unregelmäfsige weifse Körner, ähnlich dem Orthoklas, und glänzende, schwärzliche Kügelchen von Stecknadelgröfse, die vom Magnet ausgezogen wurden.

Meteoreisen von Braunau.

Der Meteoreisenfall von Braunau in Böhmen gehört zu den merkwürdigsten bis jetzt beobachteten. Ueber das Historische des Falls und die naturhistorische Beschaffenheit der Massen haben Humboldt (1), Göppert und Boguslawski (2), Weifs (3) und Beinert (4), der letztere am Ausführlichsten und in einer besonderen Schrift (5), berichtet. Nach demselben fielen bei Braunau am 14. Juli 1847, Morgens 3¾ Uhr, zwei Massen, von denen die eine 42 Pfd. 6 Loth wog und noch 6 Stunden nach dem Fall so heifs war, dafs man sie nicht anfassen konnte. Diese letztere war ein unregelmäfsiges verschobenes Viereck, mit Concavitäten besetzt, deren Einfassung ziemlich deutliche sechseckige mehr oder weniger ins Längliche gezogene Zellen bilden. Aeufserlich ist die Masse eisengrau, in den Zellen ist ein gelbbrauner Ueberzug, auf welchem glimmerartige, metallisch glänzende Blättchen sitzen. Auf dem Bruche ist sie deutlich krystallinisch blätterig, und von einem Metallglanz, der zwischen Blei und Zink steht. Das spec. Gew. ist 7,7142. Ihre Härte ist sehr grofs. — Eine zweite Masse schlug durch das Dach eines Hauses. Ihr Gewicht ist 30 Pfd. 16 Loth und sie ist blofs in der äufseren Form, die mit einer colossalen Austerschale einige Aehnlichkeit hat, von der vorigen verschieden. Die sechseckigen Con-

(1) Compt. rend. XXV, 627. — (2) J. pr. Chem. XLII, 59. 428; Schles. Ztg. 1847, 24. Nov.; Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) III, 493. — (3) Berl. Acad. Ber. 1847, 391. — (4) Pogg. Ann. LXXII, 170. — (5) Der Meteorit von Braunau, Breslau 1848.

cavitäten sind bei diesem Stück weit deutlicher, tiefer und mit mehr röthlichbraunem Oxyd belegt. Meteoreisen von Braunau.

Glocker (1), Neumann (2) und Haidinger (3) haben Beobachtungen über die krystallinische Structur dieses Eisens und des Meteoreisens im Allgemeinen angestellt. Glocker hält es für wahrscheinlich, dafs Anhäufungen unvollkommen ausgebildeter oder dicht gedrängter Octaëder die Ursache der Widmanstätten'schen Figuren beim Meteoreisen sind, obgleich eine octaëdrische Structur des Eisens durch directe Beobachtungen nicht zu erweisen sei (4). Dagegen zeige künstlich dargestelltes Eisen eihe blätterige Structur parallel den Flächen des Würfels, und auch das Meteoreisen von Braunau und Seeläsgen habe eine derartige Structur, die beim Zerreifsen hervortritt. Beide erscheinen im Bruche krystallinisch-blätterig, von drei vollkommen gleichen, einander rechtwinklig schneidenden Structurflächen, zeigen aber beim gewaltsamen Zerreifsen einen sehr scharfen, hakigen Bruch. Das Eisen von Seeläsgen zeigt diese Structur noch viel deutlicher, so dafs die Kanten und Ecken selbst schärfer als beim grofsblätterigen Bleiglanz sind. Von eigentlicher Spaltbarkeit, wie bei andern Mineralien, könne indessen keine Rede sein, da es sich nicht mit dem Hammer zersprengen lasse und nur beim Zerbrechen der hakige Bruch oder die erwähnten krystallinischen Structurstücke zum Vorschein kommen, die sich aber nicht weiter nach den krystallinischen Flächen theilen lassen. Der Name spaltbar sei eigentlich unpassend; die Spaltbarkeit sei etwas blofs äufserliches, und könne mit der krystallinischen Structur verbunden sein oder nicht, setze aber immer die letztere voraus.

(1) Pogg. Ann. LXXIII, 332; Pharm. Centr. 1848, 196. — (2) Oestr. Blätter für Lit. u. Kunst 1848, 26; Jahrb. Miner. 1848, 825; Haiding. Berichte (vergl. S. 1147) IV, 86. — (3) Haiding. Berichte III, 302. 378; Pogg. Ann. LXXII, 582. — (4) Haiding. Berichte III, 303; doch ist hier zu bemerken, dafs das Arvaer Eisen im Cabinet von Wien als aus octaëdrischen und tetraëdrischen Fragmenten bestehend angegeben wird.

Meteoreisen von Braunau.

Haidinger fand das Wiener Stück des Braunauer Eisens sehr vollkommen theilbar (abgesehen von der Zähigkeit des Eisens, fast so leicht wie Bleiglanz), und die Theilungsflächen parallel den drei Richtungen des Würfels. Derselbe Beobachter fand schöne Widmanstätten'sche Figuren, und zwar nur Ein System solcher Figuren, so dafs ihm das ganze Stück Eisen nur aus einem einzigen Krystallindividuum zu bestehen scheint, woraus er auch auf einen sehr langen Bildungsprocefs schliefst.

Neumann fand unter den Krystallflächen, welche durch die Theilbarkeit dieses Eisens entstehen, nur solche, die Hexaëdern angehören, und zwar so gestellt, dafs die ausgezeichnetsten Theilungsrichtungen Einem Hexaëder, die andern minder vollkommenen Flächen solchen Hexaëdern angehören, welche gegen das erste in einer von den vier möglichen Zwillingsstellungen sich befinden. Um die durch Aetzung hervortretenden Linien zu bestimmen, wurden zwei Schnittflächen angebracht, welche in Bezug auf die durch Theilbarkeit entstandenen Hexaëder einer Hexaëder- und einer Octaëderfläche entsprechend lagen. Die hexaëdrische Schnittfläche zeigt Linien in sechs Richtungen, die octaëdrische Schnittfläche in neun Richtungen, welche aber nicht gleichmäfsig auf allen Theilen der Flächen verbreitet sind. Diese Linien entsprechen vollkommen den Durchschnittslinien der hexaëdrischen Schnittfläche mit den Flächen der vier Hexaëder, welche mit dem der Schnittfläche entsprechenden Hexaëder in Zwillingsstellungen verbunden sein können, und diesen Durchschnittslinien entsprechend wird durch die Aetzung die Linienzeichnung auf dem Meteoreisen hervorgebracht. Die Flächen des Hexaëders, nach welchen die Theilbarkeit am Ausgezeichnetsten stattfindet, werden durch Aetzungslinien nicht angezeigt. Die krystallinische Structur ist von der Art, dafs die ganze Masse aus dünnen Schichten zusammengesetzt ist, die den Flächen eines Hexaëderzwillings parallel liegen, und die

leichter und schwerer auflöslichen Schichten durchschneiden sich in jenen Richtungen, die den Flächen von sechs andern Hexaëdern entsprechen, deren je drei mit einem der Hexaëder des ersten Zwillings zu einem Zwillinge verbunden sein können. Den Durchschnittslinien entsprechend ist eine leichter auflösliche Eisenverbindung, wahrscheinlich Schreibersit, abgelagert, durch deren Wegschaffung mittelst Aetzung die Linienzeichnung auf dem Meteoreisen entsteht. Auch durch die Verschiedenheit des Glanzes auf den geätzten Flächen ist die Verschiedenheit der Schichten erkennbar. Meteoreisen von Braunau.

Analysen dieses Aërolithen haben N. W. Fischer und Duflos (1) und der erstere allein (2) geliefert. Das Ergebnifs dieser Untersuchungen ist, dafs der Meteorit drei verschiedene Körper enthält.

1) Vorwaltend, etwa zu 95 bis 98 pC., besteht die Masse aus Eisen 91,882, Nickel 5,517, Kobalt 0,529, Kupfer, Mangan, Arsen, Calcium, Magnesium, Silicium, Kohlenstoff, Chlor, Schwefel 2,072.

2) Der an vielen Stellen in gröfseren und kleineren Stücken eingewachsene und mechanisch trennbare Körper ist eine chemische Verbindung von Einfach-Schwefeleisen und Nickel, die sich in Salzsäure bis auf einen kleinen Rückstand von ungefähr 1 pC. löst, welcher Chrom, Kohlenstoff und Kieselerde enthält.

3) Der dritte Körper, der bei der Auflösung in Salzsäure übrig bleibt, besteht aus kleinen, dünnen, grauweifsen, sehr glänzenden und spröden Blättchen, die stark magnetisch sind und von denen einige deutlich die Form einer länglichen rechtwinkligen Tafel zeigen, aufserdem aus grauweifsem, glänzendem Pulver von gleicher Natur. Er enthält : Eisen 56,430, Nickel 25,015, Phosphor 11,722,

(1) Pogg. Ann. LXXII, 475; Jahrb. Miner. 1847, 853; Compt. rend. XXV, 627; Sill. Am. J. [2] V, 338; VII, 171. — (2) Pogg. Ann. LXXII, 575; LXXIII, 590; Pharm. Centr. 1848, 289; Jahrb. Miner. 1848, 320.

Meteoreisen von Braunau, Chrom 2,850, Kohlenstoff 1,156, Kieselsäure 0,985, und kommt mit dem sogenannten Schreibersit überein. Nach Fischer ist dieser Körper der Grund der Widmanstätten'schen Figuren, wie schon Berzelius bemerkt hat.

Diese drei Körper sind mehr oder weniger vollkommen krystallisirt; alle drei sind magnetisch, die Hauptmasse und die Blättchen nur retractorisch, die letzteren in höherem Grade als das Eisen, das Schwefeleisen hingegen zugleich attractorisch.

Die Gegenwart von Brom, die Humboldt in seiner Mittheilung an die Pariser Academie nach der Angabe von Fischer in dem Braunauer Meteorit anführte, hat sich also bei näherer Untersuchung nicht bestätigt.

Aufser dem Braunauer Meteoreisen giebt es nur noch zwei, deren Fall wirklich beobachtet wurde.

von Seeläsgen Ueber das Meteoreisen von Seeläsgen (im Kreise Schwiebus, Frankfurter Regierungsbezirk), das im December 1847 sieben Ellen unter dem Boden gefunden wurde, haben Göppert, Glocker (1), Partsch (2) und W. G. Schneider (3) berichtet; Duflos (4) und Rammelsberg (5) haben es analysirt. Die Masse ist nach Schneider 218 Pfund schwer, und hat äufserlich grofse Aehnlichkeit mit dem Braunauer Meteoreisen. Nach Schneider ist sie mit einer stellenweise papierdünnen, meist aber ¼ bis ¾ Par. Linien dicken Rinde von schwarzbraunem Eisenoxyd überzogen. Ihre Gestalt ist eine unregelmäfsige, aus dem kugelförmigen ins eiförmige übergehende, mit stumpfer Spitze und breiter Basis. Die Höhe der Masse ist 1′ 2¼″ (Par.) der kleinere Durchmesser der Basis 10″ 8‴ der gröfsere 1′ ¾″, der gröfste Umfang

(1) Bresl. Ztg. 1847, 8. 9. Dec.; Haiding. Berichte (vergl. S. 1147) III, 471; Pogg. Ann. LXXIII, 329; J. pr. Chem. XLII, 431; Pharm. Centr. 1848, 143. — (2) Wien. Acad. Ber. I, 158. — (3) Pogg. Ann. LXXIV, 57. — (4) Pogg. Ann. LXXIV, 61; Jahrb. Miner. 1848, 808; Pharm. Centr. 1848, 428; Ann. Ch. Pharm. LXVI, 260. — (5) Pogg. Ann. LXXIV, 443.

der Masse 3′ 3″ 10‴. Auf ihrer Oberfläche wechseln flache und tiefe Gruben und zuweilen sehr stark hervortretende Buckeln. Das Innere ist dichtes gediegenes Eisen von licht stahlgrauer Farbe mit gelblichem Schimmer, das von feinen zickzackförmigen Sprüngen durchzogen und sehr weich ist. Schwefelkies ist in grofser Menge und in mannichfaltiger Weise in der Eisenmasse eingesprengt, bald in kleinen Parthieen hier und da zerstreut, bald als isolirte Kerne von sehr verschiedener Gröfse, von 1 bis 2½‴ Durchmesser, oder lang cylindrisch von 4 bis 6½ bis 8‴ Durchmesser und von 1 bis 3½″ Länge. Salzsäure wirkt nur bei langer Erhitzung darauf. Der Bruch ist feinkörnig, auf den Structurflächen ausgezeichnet grofsblätterig und von fast zinnweifser Farbe, mit ausgezeichnet rechtwinkligen Krystallisationsflächen; sonst aber bricht es schlackenartig und zackig. Beim Aetzen zeigen sich keine Widmanstätten'sche Figuren, was auch Partsch bestätigt, sondern nur körnige Hervorragungen, welche von einzelnen sehr kurzen, feinen, meist nach derselben Richtung gehenden Linien unterbrochen werden. Das spec. Gew. bei 16° ist nach Partsch 7,59, nach Duflos 7,63 bis 7,71, nach Rammelsberg 7,7345. Die Härte nach Partsch = 4,0. Die Analyse von Duflos bezieht sich nur auf die Hauptmasse, und entscheidet nichts über die Natur des beigemengten Schwefeleisens und des beim Auflösen in Salzsäure bleibenden Rückstandes. Er fand darin: Eisen 90,000, Nickel 5,308, Kobalt 0,434, Mangan 0,912, Kupfer 0,104, Silicium 1,157, Rückstand 0,834. Nach ihm besteht der eingewachsene Körper meist aus Schwefeleisen, hinterläfst aber mit Salzsäure behandelt metallisch glänzende Blättchen von Graphit, und einen braunen, stark abfärbenden Rückstand, der auf Silicium und Chrom deutet.

Meteoreisen von Seeläsgen.

Rammelsberg fand, dafs nach der Auflösung in Salzsäure ein Rückstand bleibt, in welchem man drei verschiedene Substanzen unterscheiden kann: 1) eine leichte pulverige Kohle; 2) Graphitblättchen; 3) ein schweres

Meteoreisen von Seeläsgen. metallisches, fast silberweifses Pulver, in welchem man mit der Loupe viele nadelförmige Krystalle entdeckt.

Die Analyse ergab :

Fe Mn	Ni	Co	Sn Cu	Si	C	Unlösl.
92,827	6,228	0,667	0,049	0,026	0,520	0,183

Das körnige Schwefeleisen, das in der Substanz steckt, und ein spec. Gew. von 4,787 hat (was vielleicht wegen beigemengten Eisentheilchen zu hoch ist), heifst mit Unrecht Schwefelkies, da es sich in Salzsäure löst. Es besteht aus :

S	Fe	Ni Co	Co	Cu	FeO	Cr_2O_3
28,155	65,816	1,371	1,371	0,566	0,874	1,858

Rammelsberg glaubt, dafs der Nickelgehalt von beigemischtem Nickeleisen herrührt. Dieses Schwefeleisen hat (nachdem die zur Bildung von Cu_2S nöthige Menge Schwefel in Abzug gebracht ist) die Zusammensetzung des Eisensulfurets, und nicht des Magnetkieses.

Der Rückstand, der beim Auflösen in Salzsäure ungelöst bleibt, erscheint als ein Gemenge von weifser Kieselsäure (die vielleicht vom Glase herrührt), von einer sehr lockern leichten Kohle, glänzenden Graphitblättchen und hauptsächlich metallischen Theilen, die unter dem Mikroscop theils als weifse glänzende Stückchen erscheinen, die vielleicht Reste von der Hauptmasse des Eisens sind, welche die Säure nicht aufgelöst hatte. Nach Entfernung der Kohle und Kieselsäure durch Abschlemmen gaben zwei Analysen folgende Resultate :

	S	P	Fe	Ni	Cu	Sn
1)	—*)	6,13	59,23	26,78	0,78	0,20
2)	0,26	7,93	61,13	28,90	*)	

*) nicht bestimmt.

Dieser Körper, der schon von Berzelius in den Massen von Bohumilitz, Sibirien und Elbogen, in den von Texas und Lockport von Silliman und Hunt untersucht wurde, läfst sich bis jetzt — wahrscheinlich wegen seiner gemengten Beschaffenheit — nicht auf eine bestimmte

Formel zurückführen. Shepard hat ihn mit dem Namen Dyslitit bezeichnet, während er Schreibersit kleine gestreifte Prismen im Meteoreisen von Bishopville nennt, von denen er vermuthet, dafs sie Schwefelchrom seien.

Die Menge des Kohlenstoffs bestimmte Rammelsberg auf 0,52 pC.

Patera und Löwe (1) haben das Meteoreisen von Arva untersucht. Der erstere fand das spec. Gew. 7,814. Meteoreisen von Arva.

	Patera:			Löwe:	
Eisen	89,42	93,13	94,12	90,471	91,361
Nickel	8,91	5,94	5,43	7,321	7,323
Kobalt und Kupfer	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Kiesel und kohlehaltiger Rückstand	1,41	—	—	1,404*)	0,938
Schwefel	—	—	—	Spuren	—

*) mit metall. Flittern von gelber Farbe.

Patera (2) fand noch dieselbe metallische Verbindung in lichten stahlgrauen Blättchen und Körnern, welche Berzelius im Meteoreisen von Bohumilitz fand, die letzterer aber nicht besonders benannt hat. Sie sind biegsam und sehr magnetisch, ihre Härte beträgt 6,5, ihr spec. Gew. 7,01 bis 7,22, und sie bestehen im Mittel aus drei Analysen aus: Phosphor 7,26, Eisen 87,20, Nickel 4,24; ferner etwas Kohle, die nicht näher bestimmt wurde. Patera und Haidinger schlagen den Namen *Schreibersit* für diese Substanz vor, den aber Shepard schon einem andern meteorischen Mineral gegeben hat. Haidinger will daher den Schreibersit von Shepard Shepardit nennen, dem Arvaer Mineral dagegen den Namen Schreibersit lassen.

Ueber die in Ungarn gefallenen Meteorsteine verbreitet sich Stedler (3).

(1) Oestr. Blätter für Lit. 1847, No. 169, S. 670; Haiding. Berichte (vergl. S. 1147) III, 62. 70; Jahrb. Miner. 1848, 698; 1849, 199; J. pr. Chem. XLVI, 183. — (2) Oestr. Blätter für Lit. 1847, No. 175, 694; Beschreibung des Fundorts und des Eisens Wien. Ztg. 17. April 1844 u. März 1845. — (3) Oestr. Blätter für Lit. 1847, 343; Jahrb. Miner. 1848, 64; Haiding. Berichte III, 282.

Meteoreisen von Schönenberg.

Ueber den beobachteten Fall eines Meteorsteins von 14 Pfund 17 Loth Gewicht bei Schönenberg im Mindelthal, Kreis Schwaben, Landgerichts Burgau am 25. December 1846 (1), der sich jetzt in München befindet, hat Schafhäutl Mittheilungen gemacht (2).

Amerikanische Meteoriten.

Shepard (3) berichtet über 23 amerikanische Meteorsteine, als Fortsetzung früherer Mittheilungen (4), von denen wir nur die interessanteren und näher beschriebenen anführen. 1) Von Walker County, Alabama (von Troost schon 1845 beschrieben). Birnförmige Eisenmasse, 165 ℔ schwer, die fern von menschlichen Wohnungen, mit dem dickeren Ende in der Erde steckend, gefunden wurde. Sie war mit einer glatten schwarzen Rinde überzogen, hatte keine scharfe Hervorragungen oder Eindrücke, zeigte nach dem Anätzen keine Widmanstätten'sche Figuren, obschon glänzende Flecken oder eckige Stellen von der Gröfse feinkörnigen Schiefspulvers, gemischt mit glänzenden Linien und Fasern, zum Vorschein kommen. Ihr specifisches Gewicht war 7,265, und sie bestand aus 99,89 Eisen, gemischt mit Calcium, Magnesium und Aluminium.

2) Von Scriba (Oswego), Staat New-York. Die Masse wurde von Herrn Pendergast bei einem Grobschmied angetroffen, welcher sie von seinem Kohlenlieferant erhalten hatte, der sie in der Nähe seines Kohlenmeilers gefunden hatte. Sie war der vorigen sehr ähnlich, hatte eine glatte Oberfläche und schwarze Rinde, und eben solche Flecken nach dem Anätzen, und dieselbe Zusammensetzung. Die äufsere Form, die Flecken, die geflossene Kruste, zusammengehalten mit den Fundorten, entfernt von menschlichen Wohnungen, bestimmen Shepard, beide obige Massen für meteorische zu halten, obgleich ihnen die das Meteoreisen gewöhnlich auszeichnenden Beimischungen fehlen.

(1) Augsb. Allg. Ztg. 1847, 1. Jan.; daraus Pogg. Ann. LXX, 334. — (2) Münchener gelehrte Anz. 1847, XXIV, 553. — (3) Sill. Am. J. [2] IV, 74. — (4) Sill. Am. J. [2] II, 392.

3) Von Babb's Mühle, 10 Miles von Greenville, Green County, Tennessee (gleichfalls schon 1845 beschrieben). Es wurden zwei Massen gefunden, von denen die eine 12 bis 14 ℔ wog, von krystallinischer und kleinkörniger Structur war und aus hämmerbarem Eisen bestand. Diez weite Masse, die ungefähr 6 ℔ schwer ist und sich im Besitz von Shepard befindet, hat die bei Meteorsteinen gewöhnlichen Eindrücke mit stumpfen abgerundeten Winkeln und Rändern. Sie hat stellenweise eine dünne, gelbliche, ockerbraune Rinde, ihr spec. Gew. ist 7,548. Sie ist feinkörnig und dicht, nimmt eine hohe Politur an und hat dann eine hellere Farbe als Stahl, zeigt beim Anätzen keine Widmanstätten'sche Figuren, sondern nur kleine weifse Flecken, die ohne Ordnung über die Oberfläche zerstreut sind. Bruch feinkörnig und silberglänzend. Troost fand darin (wohl im gröfseren Stück), Eisen 87,58, Nickel 12,42, doch hält er den Nickelgehalt für wahrscheinlich zu hoch und glaubt, dafs auch noch andere Elemente darin vorhanden sein mögen. Shepard fand in seinem Stück Eisen 85,30, Nickel 14,70, mit Spuren von Calcium, Magnesium und Aluminium. Amerikanische Meteoriten.

4) Von Burlington, Otsego County, New-York. Diese Masse, im Jahr 1819 aufgepflügt, wog ursprünglich 150 ℔ und wurde schon von Silliman beschrieben. Es sind jetzt nur noch 12 ℔ vorhanden, indem der Rest verschmiedet wurde. Sie ist grob krystallinisch, mit hakigem Bruch, und die polirte Oberfläche ist fast so weifs wie Neusilber. Widmanstätten'sche Figuren werden deutlich. Die Härte ist ungewöhnlich grofs, die Zusammensetzung ist nach Rockwell Eisen 92,291, Nickel 8,146. Shepard dagegen fand Eisen 95,200, Nickel 2,125, Unlösliches 0,500, Schwefel und Verlust 2,175.

5) Von Asheville, Buncombe County, Nord-Carolina (1). Shepard bemerkt zu diesem Meteoreisen, dafs es Kobalt,

(1) Die Meteoriten von Partsch, 116.

Amerikanische Meteoriten.

Magnesium und Phosphor enthält, der Nickelgehalt bis auf 5 pC. steigt und Kieselerde beträchtlich unter 0,5 pC. ist..

6) Von Hommoney Creek, Buncombe County, Nord Carolina. Die Masse wurde bei einem alten Hause gefunden, und wog beinahe 27 ℔. Sie ist auf einer Seite flachgedrückt, wie wenn ein halbflüssiger Körper auf einer ebenen Fläche sich abdrückt, auf der andern unregelmäfsig mit mannichfaltigen Vertiefungen, im Innern sehr blasig und etwas hämmerbar, 11 Zoll lang und 7 breit, 4 Zoll dick am dickeren Ende, am andern nicht über 2¼. Die Oberfläche ist knollig und zackig, die Farbe braun bis schwarz, bisweilen bunt von aschfarbener erdiger Materie, besonders im Grunde der Eindrücke. Das letztere kommt wohl daher, dafs die Masse lange als Heerd in der Küche eines Farmers gedient hatte. An einer Stelle fanden sich einige Körner eines dunkeln gelblich-grauen Olivins. Die Oberfläche ist blasig, diese Structur nimmt aber nach Innen ab. Der frische Bruch hat eine Farbe zwischen Stahl und Magnetkies. Die Widmanstätten'schen Figuren erscheinen sehr zart und deutlich. Die Härte ist die des grauen Gufseisens, das spec. Gew. 7,32. Die Zusammensetzung : Eisen (mit Spuren von Chrom und Kobalt) 98,19, Nickel 0,23, kohlige, unlösliche Materie und Verlust 1,58. Die gelblichen olivinähnlichen Körner bestehen aus Kieselerde, Kalkerde, Magnesia und Eisenoxyd.

7) Von Lockport, New-York. Zu den früher schon bekannten Bestandtheilen, Nickel, Kupfer, Phosphor und Kieselerde, entdeckte Shepard noch Kobalt.

8) Von Black Mountain, am Ursprung des Swannanoah-Flusses, Nord-Carolina. Die Masse, die nur 22 Unzen wiegt, ist augenscheinlich Bruchstück einer viel gröfseren Masse, hat ein ausgezeichnet krystallinisches Gefüge, besteht aus $\frac{1}{16}$ Zoll dicken Blättern die nach den Flächen eines Octaëders liegen. Die Blätter trennen sich nur sehr schwer in körnige Stücke von der Dicke der Blätter, die Theilchen

sind etwas oval, was von kleinen Aederchen von Magnetkies herzurühren scheint. Die Masse enthält mehrere unregelmäfsige abgerundete Knollen von graphitähnlicher Masse, von ¼ bis 1 Zoll im Durchmesser, womit blättriger Magnetkies vorkommt. Das spec. Gew. war 7,261, und die Zusammensetzung : Nickel mit Spuren von Kobalt 2,52, Eisen 96,04, Unlösliches, Schwefel und Verlust 1,44. Amerikanische Meteoriten.

9) Von Cocke County, Cosby's Creek, Tennessee (1). Die ursprüngliche Masse, welche bis auf ein kleines, 1 ℔ schweres Stück verschmiedet wurde, war ein länglicher, viereckiger Block, wog ursprünglich ungefähr 2000 ℔, und es kamen darin grofse und vollkommene octaëdrische Krystalle vor. Eine andere Masse wog 112 ℔, und fand sich ganz in der Nähe der ersten. Sie war hämmerbar, sehr weifs, und leicht mit einem scharfen Instrument zu schneiden. Sonst waren beide Massen identisch.

10) Von Randolph County, Nord-Carolina. Diese Eisenmasse (2), ursprünglich 2 ℔ schwer, hat eine dünnblättrige, verwobene Structur. Farbe und Glanz gleichen dem Mispickel. Durch das Aetzen kommen feine, fast unsichtbare, federige Linien zum Vorschein, wie Eis auf einer Glasscheibe. Die Härte ist die des besten Stahls. Shepard fand nur noch Spuren von Kobalt darin und ein in Königswasser unlösliches rothbraunes Pulver, das er für Kieselerde hielt.

11) Meteoreisen von Otsego County, New-York. Es wog 276 Gran, und hatte eine runde Gestalt, eine schwarze Rinde, blättrige oder blättrig stänglichte Structur, so dafs die Individuen radienförmig vom Mittelpunkte austrahlen. Die Farbe war ein lichtes Stahlgrau, mit einem blafsgelben Schimmer, etwa wie Magnetkies. Durch die Masse waren sehr kleine, vollkommen runde Kügelchen

(1) Früher von Troost beschrieben, Sill. Am. J. XXXVIII, 250, und von Shepard, ibid. XLIII, 354, auch von Partsch, die Meteoriten, 151. — (2) Beschrieben von Shepard, Sill. Am. J. XVII, 140.

Amerikanische Meteoriten.

von Magnetkies zerstreut, welche leicht ablösbar waren und Höhlungen mit glatten, silberweifsen Wänden zurückliefsen. Beim Aetzen zeigte sich schöne Krystallisation. Enthält 94,57 pC. metallisches Eisen, und aufserdem Kupfer, Nickel, Kobalt, Schwefel, Kohlenstoff, Zinn? und wohl auch Chrom.

12) Shepard berichtet über einen merkwürdigen Meteoreisenfall in Linn County, Jowa, am 25. Februar 1847. Die von Shepard erhaltenen Reste dieser 40 bis 50 ℔ schweren Steine zeigen kleine Kügelchen von Nickeleisen in einem grauen feldspathartigen Mineral verbreitet (1).

13) Nachrichten über einen Meteorsteinfall von Castine, Maine, am 20. Mai 1848, geben Cleaveland und Shepard (2). Das Gewicht des Steins war 1½ ℔, er hatte eine schwarze Rinde, und etwas keilförmige Gestalt; eine Oberfläche war beinahe eben, die andere unregelmäfsig oder leicht wellenförmig. Sein spec. Gew. war 3,456. Er gleicht im Allgemeinen dem Poltawa Stein (März 12, 1811), hat indessen eine viel hellere Farbe, mehr Perlmutterglanz und keine Rostflecken. Das Nickeleisen ist in kleinen Punkten da, und hat einen ungewöhnlichen Silberglanz. Ebenso ist auch Magneteisen vorhanden. Es lassen sich ferner einige feine schwarze Punkte unterscheiden, die vor dem Löthrohr Chromreaction geben und wahrscheinlich Chromeisen sind. Das hämmerbare Eisen wurde mittelst des Magnets ausgezogen und betrug 11,22 pC. des ganzen Steins. Es enthielt Eisen 85,3 und Nickel 14,7. Der erdige Bestandtheil dieses Steins löst sich in concentrirter Salzsäure auf und scheint ein Trisilicat von Eisenoxydul und Magnesia zu sein, ein Mineral, das sich häufig in Meteorsteinen findet, und welches Shepard unter dem Namen Howardit noch zu beschreiben gedenkt.

(1) Sill. Am. J. [2] IV, 288. 429; Pogg. Ann. LXXIV, 320; Pharm. Centr. 1848, 528; Jahrb. Miner. 1848, 850. — (2) Sill. Am. J. [2] VI, 251.

Silliman d. j. und Hunt (1) analysirten Meteoreisen von Texas und Lockport; sie fanden in dem ersteren : 90,911 Eisen, 8,462 Nickel, sowie Phosphurete, Kohle, Kupfer, Antimon (oder möglicherweise einen neuen Stoff), zusammen 0,500; in dem andern von Lockport : 92,583 Eisen, 5,708 Nickel, Spuren von Kupfer und Arsenik und 1,4 unlöslichen Rückstand. Beide Meteoreisen zeigten bei Aetzung mit Salpetersäure Widmanstätten'sche Figuren. Amerikanische Meteoriten.

Silliman d. j. (2) beschreibt einen Meteorstein, dessen Fall im October 1846 in Concord in Newhampshire beobachtet wurde. Derselbe wiegt nur 370¼ Gran. Seine äufsere Fläche zeigte eine glänzend graulich-weifse Emaille mit einigen dunkelbraunen metallischen Flecken. Das Innere ist schlackenartig, wie theilweise gefritteter Feldspath, porös, und darum das spec. Gew. nicht zu bestimmen. Die Härte ist ungefähr 6,5, und ritzt leicht den Feldspath. Die Farbe ist dem gröfsten Theil nach weifs; auf dem Bruche Glasglanz. Der ganze Stein zeigt die Merkmale bedeutender Erhitzung. Die Eisenflecken sind nur sehr klein und zeigen bei Vergröfserung keine metallischen Punkte. Vor dem Löthrohr löst er sich in kohlensaurem Natron mit Aufbrausen auf und giebt ein beim Erkalten fast undurchsichtiges Glas. Für sich schmilzt er in der Platinzange an den Ecken, phosphorescirt, und färbt die Flamme gelb. Er enthält weder Wasser noch empyreumatische Substanzen. Die chemische Zusammensetzung war : Kieselerde 84,973, Magnesia 12,076, Soda 2,218, Verlust 0,233, entsprechend der Formel MgO, 3 SiO_3 + NaO, SiO_3; diese nähert sich der eines von Shepard in dem Meteorstein von Bishopville in Südcarolina gefundenen Minerals, für das er den Namen Chladnit vorschlug.

(1) Sill. Am. J. [2] II, 370; Pogg. Ann. LXXI, 544; J. pr. Chem. XLII, 458; vergl. Rammelsb. Handw. 3. Suppl. 80. — (2) Sill. Am. J. [2] IV, 353; Pharm. Centr. 1848, 15.

Amerikanische Meteoriten.

Troost (1) beschreibt ein Meteoreisen von Murfreesboro', Rutherford County, Tennessee, aus welcher Grafschaft derselbe Forscher bereits 10 verschiedene Aërolithen, alle in Silliman's Journal, bekannt gemacht hat. Ueber seinen Fall ist nichts bekannt. Die Masse wog ungefähr 19 Pfund, hatte eine unregelmäfsige ovale Gestalt und war fast überall mit einer Kruste von ungefähr 2 Millimeter Dicke umgeben, die Brauneisenstein glich. Das Metall hat Eisenglanz, sehr krystallinischen Bruch, und ist sehr hämmerbar, obgleich härter als die bekannten Tennessee-Meteoreisen, da es mehr Zeit zum Zersägen brauchte. Polirt zeigen sich die Widmanstätten'schen Figuren von rhombischer und dreieckiger Gestalt. Es scheint ziemlich frei von fremden Beimischungen, nur sieht man auf der Sägefläche eine kreisrunde Masse von $\frac{3}{16}$ Zoll im Durchmesser, welche Troost als Schwefeleisen (Magnetkies) ansieht; auf der andern Oberfläche sind zwei kleine Höhlen, eine von ungefähr $\frac{1}{4}$ und die andere von $\frac{1}{16}$ Zoll im Durchmesser; mit diesen Ausnahmen ist das Metall homogen und compact. Eine oberflächliche Analyse ergab weniger Nickel als bei irgend einer von den Tennessee-Meteormassen, nämlich 96,00 Eisen, 2,40 Nickel und 1,60 nicht untersuchte Substanz.

Shepard (2) hat eine Zusammenstellung alles auf die Geschichte der Aërolithen Bezüglichen gegeben, die wir hier des darin vorkommenden Neuen wegen nicht übergehen dürfen. Nach ihm beträgt die Anzahl der in diesen Körpern erkannten Mineralspecies 37, von denen die mit † bezeichneten den Meteoriten eigenthümlich sind. Schweflige Säure (a), Bittersalz, Glaubersalz, † unterschwefligs. Natron, † unterschwefligs. Magnesia, Chlorcalcium, Chlor-

(1) Sill. Am. J. [2] V, 351; Pharm. Centr. 1848, 844. — (2) Instit. 1847, 379 aus Rep. Amer. geolog. Assoc.; Beinert, der Meteorit von Braunau, Breslau 1848, S. 30; Arch. ph. nat. VI, 332. — (a) Fast in allen Meteorsteinen im Momente ihres Falles; durch Bruch oder Reiben leicht am Stein von Bishopville zu entdecken.

magnesium, † lösliche Kieselerde (b), † schwefels. Nickeloxyd (c), Eisenvitriol (d), † Eisenchlorid (e), † Nickelchlorid (e), † Kobaltchlorid (f), Chlornatrium (g), Apatit (h). Amerikanische Meteoriten.

Apatoid (c u. i), kleine gelbe halbdurchscheinende Körner. Härte 5,5. Schmilzt auf Kohle vor dem Löthrohr und wird schwarz, löst sich in Borax zu einem grünlichgelben Glase. Er enthält keine Phosphorsäure.

† Sphenomit (Shepard), graubraune Krystalle mit einem Stich ins Gelbe, tafelförmig und sehr klein. Härte 5,5. Er findet sich auf schwarzen Augitkrystallen und verwachsen mit Anorthit im Stein von Juvenas. Vor dem Löthrohr giebt er leicht ein schwarzes magnetisches Glas, löst sich mit Brausen in Borax und zeigt dann die Reactionen des Sphen. Er ist in Salpetersäure löslich, mit Hinterlassung eines in Ammoniak unlöslichen schweren weifsen Pulvers. Die Lösung hält Kieselsäure und Kalk.

† Dyslitit (Shepard); ein braunschwarzes Pulver, welches bei einer grofsen Anzahl Meteoreisenmassen bleibt, wenn man sie in Säuren löst. Es beträgt 0,25 bis 2,25 pC. der Massen. (Es ist dieses der Schreibersit der deutschen Mineralogen. Siehe die Analyse bei den Massen von Braunau, Seeläsgen und Arva.)

Glimmer (i).

† Jodolith (b) (Shepard) findet sich in derben, eckigen, ein wenig abgerundeten Körnern, von denen die gröfsten ¼ Zoll im Durchmesser haben. Drei Spaltungsrichtungen, die aber ziemlich undeutlich sind. Die Farbe ist smalteblau. Der Glanz ist dem des Salpeters ähnlich; sie sind halb durchscheinend und leicht zerbrechlich. Härte 5,5 bis 6,0. Vor dem Löthrohr kommen sie leicht ins Kochen und geben ein fast farbloses trübes Glas, das,

(b) Alle im Stein von Bishopville. — (c) Im Stein von Alais (Berz.). — (d) Im Steine von Cocke County, Tennessee. — (e) Im Steine von Clairborn, Ashville, Nord-Carolina. — (f) In einem rothen Regen bei Blankenburg, Journ. de Phys. LXI, 469. — (g) Im Stein von Stannern. — (h) Im Stein von Richmond. — (i) Im Meteoreisen von Weston.

Amerikanische Meteoriten.

so lange es heifs ist, einen schwachen Stich ins Amethystfarbene hat. Gepulvert mit Boraxsäure auf Eisendraht erhitzt, zeigt sich keine Reaction. Von Salzsäure wird das Pulver leicht gelöst; Ammoniak fällt diese Lösung, die nur Kieselsäure und keine Spur von Kalk oder Magnesia zu enthalten scheint.

Anorthit (k).

† Chladnit (Shepard) bildet unvollkommene Krystalle, deren einige bis zu einem Zoll Durchmesser haben. Primitivform : ein schiefes Doppelprisma, neben der auch die Formen des Feldspaths und Albits vorkommen. Die natürlichen Flächen sind zu uneben, um Messungen zuzulassen. Man erhält durch Spaltung, die sehr leicht ist, Winkel von 120 und 60°. Farbe schneeweifs, selten graulich. Perlmutterglanz, der in den des Salpeters übergeht. Durchscheinend, in nicht zertheilten Stücken halbdurchscheinend. Härte 6,0 bis 6,5. Sehr zerbrechlich. Halbzolldicke Stücke zerreiben sich leicht zwischen den Fingern. Spec. Gewicht 3,116. Vor dem Löthrohr für sich auf Kohle erhitzt, bildet sich leicht und unter Lichterscheinung ein weifses Email; mit Borax langsam ein durchscheinendes Glas. Es ist ein Trisilicat der Magnesia und macht fast $\frac{2}{3}$ des Steines von Bishopville aus.

Augit (g u. k).

† Chantonnit (Shepard), im Steine von Chantonney. Eckige, feste Massen, oder schwarze Adern. Härte 6,5 bis 7,0. Spec. Gew. 3,48. Vor dem Löthrohr schmilzt es an den Rändern zu einer schwarzen Schlacke.

Olivin.

Granat (l).

Limonit, unter der Oxydkruste der Eisenmassen und dem Roste auf dem frischen Bruche verschiedener Steine.

(k) Im Stein von Juvenas. — (l) Im Stein von Nobleboro.

Chromeisenerz (m).

Amerikanische Meteoriten.

Magneteisenstein. In Massen in den Adern und der Hülle des Steines von Scriba, und als schwarzes Pulver, gemengt mit dem Dyslitit, als Rückstand bleibend, wenn man gewisse Species des Meteoreisens in Säuren löst.

† Gediegen Eisen, beim Eisen von Burlington, Scriba und Walker County, in denen die Abwesenheit von Nickel, Chrom und Kobalt den meteorischen Ursprung mit Unrecht zweifelhaft machte. Spec. Gew. 7,26 bis 7,5. Es ist weich von faserigem bis körnigem Bruche. Zeigt, wie jedes nickelhaltige Eisen, auf glatten Flächen zahlreiche glänzende Punkte, die sich zwischen hervortretenden silberglänzenden Linien befinden.

† Nickelhaltiges Eisen. Unter diesem Namen werden wahrscheinlich mehrere Arten zusammengeworfen. Spec. Gew. 6,5 bis 8,0.

† Gediegener Stahl in schönen krystallisirten Massen, im Allgemeinen in parallelen Blättern, die sich verwirrt durchschneiden. Härte 6,0 bis 6,5. Spec. Gew. 7,33 bis 7,4. Farbe stahlgrau. Geätzt erscheinen schöne Krystallbilder. Er findet sich in den Massen aus Randolph County (Nord-Carolina) und aus Bedford County.

Magneteisenkies. Primäre Form ein rhombisches, secundäre ein sechsseitiges Prisma. Krystallflächen stahlgrau, Bruch kupferfarbig gelb. Die Krystalle sind gewöhnlich hohl, oder mit rundlichen Höhlungen versehen. Auch kommen blätterige Massen vor. Spec. Gew. 4,454. Er wurde gefunden im Eisen der Grafschaft Cocke, Tennessee. Die hier beschriebenen Krystalle finden sich im Steine von Richmond und in einer sehr veränderten Form im Steine von Juvenas.

† Schreibersit (b). In kleinen tiefgestreiften Prismen mit unbestimmten Ecken; Spaltungsrichtung parallel den Flä-

(m) Im Stein von Ensisheim und in dem von Chassigny.

Amerikanische Meteoriten. chen des Prismas. Härte 4,0. Glanz unvollkommen metallisch. Undurchsichtig, leicht zerreiblich. Vor dem Löthrohr entwickelt sich schweflige Säure ohne Aufbrausen, und es bleibt ein schwarzes magnetisches Glas zurück. Mit Borax entsteht eine schöne gelbe Perle, die beim Erkalten blasser wird und oft eine grüne Färbung annimmt. Bei Zusatz von Zinn entsteht ein durch Chrom grün gefärbtes Glas. Das Eisen scheint zufällig darin zu sein und dem Magneteisenerz anzugehören, das daran mechanisch hängt. Wahrscheinlich ist es ein Anderthalbsulfür des Chroms.

Schwefel (b).

Wasserblei (d).

Meteorstaub. Viele Fälle von Meteorstaub sind in neuerer Zeit bekannt und der Staub näher untersucht worden. Wenn der Staub nicht offenbar vulkanischer Natur ist, so stammt er nach Ehrenberg (1) fast immer, den darin enthaltenen Infusorien nach, aus Südamerika; er wird lange Zeit in den Staubnebeln (Höherauch) der Passatzone schwebend gehalten, und von Zeit zu Zeit durch Südwestwinde (Sirocco, Föhn) nach Europa geführt, wefshalb er ihn auch Passatstaub zu nennen vorschlägt. Ein rother Staub, der mit Föhnwind auf Schnee im Pusterthal in Tyrol am 31. März 1847 gefallen war und auch in Freysing und Chambery beobachtet wurde (2), wurde von Oellacher (3) nach zwei vergleichenden Analysen für Saharastaub gehalten; von Heinisch und Kanka (4) für gewöhnlichen Gebirgsstaub (5) aus der dortigen Gegend und zwar aus dem westlich gelegenen Hochgebirge, der namentlich durch Lawinenfälle veranlafst und durch Nordwestwind weiter verbreitet worden sei. Ehrenberg wiefs durch das Mi-

(1) Berl. Acad. Ber. 1847, 319; 1848, 285. — (2) J. pr. Chem. XLV, 217. — (3) Wien. Ztg. 1847, 2. Juni, 29. Nov.; Haiding. Ber. (vergl. S. 1147) III, 430. — (4) Pogg. Ann. LXXIII, 607. — (5) Haiding. Berichte III, 289; Oestr. Blätter für Literatur und Kunst, 13. October 1847.

kroscop nach, dafs er aus vielen verschiedenartigen, nicht vulkanisch veränderten Theilen bestehe, von gleicher Zusammensetzung wie der im atlantischen Meere bei den Capverde-Inseln regelmäfsig fallende Staub; er enthielt 66 Formen von Süfswasserinfusorien. Meteorstaub.

Ein vulkanischer Staub dagegen war der am 1. Mai 1812 auf Barbados zur Zeit des Ausbruchs des Vulkans von St. Vincent gefallene Staub, den Ehrenberg (1) ebenfalls mikroscopisch untersuchte, und ihn aus glasigen durchscheinenden, aber öfter abgerundeten Theilchen, die beim durchgehenden Lichte oft bräunliche und gelbe, zuweilen rothbraune, auch schwarze Farbe haben, zusammengesetzt fand. Dazwischen finden sich zellige, dem zerriebenen Bimsstein ganz ähnliche Theilchen und öfter kleine Krystalle, die Augitkrystallen ähnlich sehen und grünliche Färbung zeigen. Manche sind farblos. Doch auch in diesem Staube finden sich 19 organische Körperchen, die sämmtlich nur als Süfswasser- und Continentalbildungen bekannt sind, was zu interessanten geologischen Schlüssen führt, auf die aber näher einzugehen hier nicht der Ort ist.

Gibbs (2) untersuchte einen auf ein englisches Schiff im atlantischen Ocean gefallenen Meteorstaub, über den früher von Ehrenberg berichtet wurde. Die Substanz wurde nur schwierig von Salzsäure angegriffen und wurde mit Flufssäure aufgeschlossen. Gibbs fand darin :

Wasser und organ. Materie	18,58	Kohlensaure Kalkerde	9,59
Kieselerde	37,18	Magnesia	1,80
Thonerde	16,74	Kali	2,97
Eisenoxyd	7,65	Natron	1,90
Manganoxyd	3,44	Kupferoxyd	0,25

Auch Haidinger, Reissek und Ehrlich (3) be-

(1) Berl. Acad. Ber. 1847, 152. — (2) Pogg. Ann. LXXI, 567; Jahrb. Miner. 1848, 488; Berl. Acad. Ber. 1846, 205. — (3) Wien. Acad. Ber. Hft. 2, 138; Haiding. Ber. (vergl. S. 1147) III, 489; IV, 151. 152. 304.

Meteorstaub. richten über einen Meteorstaubfall in Wien, den Reissek indessen aus einer östlichen Gegend, den Ebenen Südrufslands, ableitet, während Ehrenberg (1) denselben als Passatstaub betrachtet.

(1) Haidinger's Berichte (vergl. S. 1147) IV, 313.

Berichtigungen und Zusätze.

Seite 26 *Zeile* 8 *von oben lies* Krystal- *statt* Kysrtal-.
„ 39 „ 20 „ „ „ bekanntes *statt* bekannte.
„ 123 „ 11 „ *unten* „ Breguet „ Berguet.
„ 418 „ 18 „ *oben* „ Cr_2O_7 *statt* Mn_2O_7.
„ 457 „ 8 „ *unten* „ rothe *statt* gelbe.
„ 488; *dem Citat (1) ist zuzusetzen* : Chem. Soc. Qu. J. I, 228.
„ 544 *Zeile* 10 *von oben lies* gerade *statt* ganze.
„ 629 „ 12 „ *unten* „ 17,5 „ 47,5.
„ 704; *das Citat (1) heifst richtig* : Phil. Trans. 1849, I; Phil. Mag. [3] XXXV, 244; Ann. Pharm. LXXI, 144; im Ausz. J. pharm. [3] XVI, 66; Instit. 1849, 348.
Seite 975 *Zeile* 14 *von unten lies* Hubert *statt* Huber.
„ 1072 „ 3 „ „ „ sogenannten *statt* sogenannte.
„ 1183 „ 16 „ „ „ Melaphyr *statt* Melaphyor.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	lat. Schmelzw.	bedeutet	latente Schmelzwärme.
Ausd.	«	Ausdehnung durch die Wärme.	Schmelzp.	«	Schmelzpunct.
Best.	«	Bestimmung.	Siedep.	«	Siedepunct.
Bild.	«	Bildung.	sp. G.	«	specifisches Gewicht.
Const.	«	Constitution.	sp. W.	«	specifische Wärme.
Darst.	«	Darstellung	Unters.	«	Untersuchung.
Einw.	«	Einwirkung.	Untersch.	«	Unterscheidung.
Erk.	«	Erkennung.	Verh.	«	Verhalten.
Krystallf.	«	Krystallform.	Zers.	«	Zersetzung.
lat. Dampfw.	«	latente Dampfwärme.			

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die aufgezählten Salze stehen alle unter dem Namen der Säure oder des Salzbildors.